

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Desenvolvimento de um titulador termométrico e sua aplicação na determinação de azotetos insolúveis"

José Luiz Macedo Costa

Tese de Mestrado orientada pelo
Prof. Dr. Oswaldo E.S. Godinho

Campinas - 1977

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A meus pais e irmãos,
ao Marcelo e Aline.

A G R A D E Ç O

A Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, na pessoa do Prof. Dr. Giuseppe Cilento e do saudoso Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

A Fundação Universidade Estadual de Maringá pela oportunidade concedida pela efetivação deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas pelo incentivo a nos iniciarmos na técnica da titulação termométrica e pelas sugestões apresentadas, principalmente no que se refere ao desenvolvimento do titulador termométrico.

Aos Professores, Colegas e Amigos do Instituto de Química, que direta ou indiretamente cooperaram com seu apoio, sugestões e incentivo.

Ao Colega Renato Atílio Jorge pelo auxílio prestado na verificação da linearidade do sistema de medidas, ponte de Wheatstone com termistor-registrador.

A FINEP (Financiadora de Estudos e Projetos) pelo apoio recebido através do Instituto de Química da UNICAMP.

Ao Prof. Dr. Reinaldo Spitzner e colaboradores pela minha iniciação na Química Analítica.

A colega Marina Uieara pelos desenhos.

Em especial

Ao Prof. Dr. Oswaldo E. S. Godinho
Orientador e amigo.

Í N D I C E

	pág.
I.	Introdução e objetivos 1
II.	Considerações Gerais 5
II.1.1.	Nomenclatura 5
II.1.2.	Princípios básicos da técnica 6
II.1.3.	Da técnica 8
II.1.3.1	A importância do ponto de inflexão da curva 10
II.1.3.2	Fatores que afetam a forma da curva 11
II.1.3.3	Requisitos para que uma reação possa ser usada na titulação termométrica 12
II.1.4	Aparelhagem utilizada 12
II.1.5	Aplicações 15
II.1.5.1	Na química inorgânica 15
II.1.5.1.1	Ácido-base 15
II.1.5.1.2	Metais 16
II.1.5.1.3	Ânions 16
II.1.5.2	Na química orgânica 20
II.2	Considerações sobre outros métodos de determinação de azoteto 23
	Parte Experimental.
III.	Aparelhagem utilizada e sua calibração 29
III.1	Sistema para medida da variação de temperatura 32
III.2	Linearidade do sistema: Análise do circuito 34
III.3	Linearidade do sistema: Verificação experimental... 35
III.4	Calibração da seringa com vazão constante 39
IV.	Titulação termométrica de azoteto 41
IV.1	Introdução.
IV.2	Condições do método 43
IV.2.1	Verificação de concentração mínima de azoteto pos- sível de ser determinada com a aparelhagem utili- zada 43
IV.2.2	Estudo da precisão da vazão da seringa 53
IV.3	Determinação da relação vazão/velocidade do papel através de uma titulação 56
IV.4	Estudo da exatidão e precisão do método 58
V.	Aplicação do método estudado na determinação de azotetos insolúveis 66
V.1	Determinação do azoteto de prata 67
V.1.1	Procedimento 67

	pág.
V.1.2 Resultados e Discussão	68
V.2 Determinação do azoteto de chumbo	69
V.2.1 Procedimento	69
V.2.2 Resultados e Discussão	73
V.3 Determinação do Azoteto de Mercúrio (I)	74
V.3.1 Procedimento	74
V.3.2 Resultados e Discussão	78
V.4 Determinação do azoteto de cobre	80
V.4.1 Procedimento	80
V.4.2 Resultados e discussão	84
VI. Outros detalhes experimentais	86
VII. Sumário	88
VIII. Bibliografia	92

I -

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A primeira publicação sobre titulação termométrica foi feita por Bell e Cowell⁽¹⁾ em 1913. Entretanto Howard⁽²⁾ em 1910 já havia sugerido o uso do efeito térmico que acompanha as reações químicas como um método analítico, embora ele estivesse se referindo muito mais a calorimetria convencional do que propriamente a uma titulação.

Richmond e Merreywether⁽³⁾ tentaram usar o método de Howard, mas foram Dutoit e Grobet⁽⁴⁾ em 1922, quem primei-

ro empregou a titulação termométrica a vários sistemas, como acidimetria, precipitação e complexação. Os autores utilizaram um termômetro Beckmann e conseguiram mostrar o potencial da nova técnica, embora seu desenvolvimento seja paralelo ao desenvolvimento tecnológico. Vários trabalhos se sucederam a este com aplicabilidade nos mais variados sistemas.

Em 1941, Müller⁽⁵⁾ substituiu o termômetro Beckmann por termopares e utilizou um método termoelétrico diferencial.

O próximo avanço, a utilização de um termistor como sensor de temperatura, feito por Linde, Rogers e Hume⁽⁶⁾ em 1953, é que veio contribuir para o grande desenvolvimento da técnica como instrumentação e aumentar ainda mais seu potencial de aplicação.

Zenchelsky⁽⁷⁾ em 1960, fez uma excelente revisão bibliográfica sobre titulação termométrica, a partir dos primeiros trabalhos registrados na literatura química. A revisão de Zenchelsky contém considerações sobre o desenvolvimento histórico, nomenclatura, aparelhagem usada e aplicações da titulação termométrica.

Outras boas revisões bibliográficas foram publicadas por Harmelin⁽⁸⁾ em 1962, Snelder⁽⁹⁾ em 1963, Bark⁽¹⁰⁾, Jordan⁽¹¹⁾ em 1963, Murphy⁽¹²⁾ em 1966, Wang e Hsu⁽¹³⁾ também em 1966, Strafelda e Kraftova⁽¹⁴⁾ em 1967 e Takeuchi⁽¹⁵⁾ em 1971. Temos que reconhecer que levando em conta o grande número de trabalhos que apareceram nos últimos tempos, as revisões ou não são atualizadas ou cobrem uma parte restrita do assunto.

Convém citar ainda uma recente revisão de Carr⁽¹⁶⁾, que embora com um enfoque diferente não pode deixar de ser consultado pelas pessoas interessadas no assunto. A revisão de Carr trata das expressões matemáticas relacionadas com os fundamentos da titulação termométrica, efeitos térmicos estranhos, instrumentação e cálculos termodinâmicos. Devido ao próprio enfoque dado pelo autor as muitas aplicações analíticas da titulação termométrica não são discutidas.

Uma excelente e recente revisão bibliográfica nos foi apresentada em 1975 por Heistand⁽¹⁷⁾ sobre a titulação termométrica e sua aplicação analítica onde ele descreveu seu de-

envolvimento, aplicação e tendências futuras.

Embora a titulação termométrica seja uma técnica pouco usada em relação a algumas outras técnicas, ela é discutida em capítulos de vários livros texto de análise instrumental, como nos livros de Ewing⁽¹⁸⁾ e de Willard, Merrit e Dean⁽¹⁹⁾ e Wendlant⁽²⁰⁾. Capítulos sobre esta técnica foram escritos em vários outros livros por Jordan e Ewing⁽²¹⁾, Jordan⁽²²⁾, Christensen e Izzat⁽²³⁾ e Jordan e Carr⁽²⁴⁾ e Jordan⁽²⁵⁾.

Encontramos ainda livros tratando só desta técnica, com o título de "Thermometric Titrimetry" escritos por Tyrrel e Beezer⁽²⁶⁾, e por Bark e Bark⁽²⁷⁾. Tyrrel e Beezer dedicaram metade do livro a teoria e instrumentação e metade a aplicações analíticas. No livro de Bark e Bark encontramos capítulos devotados a reações de ácido-base, precipitação, óxido-redução, complexação e ao uso de indicadores termoquímicos.

A finalidade principal desta tese foi o desenvolvimento de um titulador termométrico para nos introduzirmos nesta técnica. Por ser a titulação termométrica uma técnica pouco conhecida entre nós, ao escrevermos esta tese tivemos o objetivo de que a mesma possa servir de guia para pessoas que pretendam se iniciar nesta técnica.

Assim procuramos descrever generalidades sobre a técnica, tais como: Fundamentos, aparelhagem usada, exemplos de aplicação, o que não se justificaria fosse esta técnica tão conhecida como a potenciometria e espectrometria, por exemplo.

Achamos acertado este modo de proceder por apresentar esta técnica um potencial de aplicação muito grande, por usar uma aparelhagem bastante simples e também por ser uma técnica favorável de ser adaptada para automação.

A outra parte da tese trata da utilização da técnica na análise de azoteto, dando ênfase a análise de azotetos insolúveis. Segundo o método proposto o azoteto é titulado com ácido clorídrico, o que é possível desde que a formação de ácido azotídrico a partir de seus íons em solução aquosa é uma reação bastante exotérmica. Foi utilizado ainda o íon sulfato como indicador termoquímico a fim de melhorar a detecção do ponto final da titulação.

Acreditamos que o estudo feito a respeito do

desenvolvimento do titulador termométrico seja de interesse por se tratar da introdução entre nós de uma nova técnica analítica.

Por outro lado cremos que o método desenvolvido baseado na titulação termométrica seja de real interesse prático na determinação de azoteto, particularmente na determinação de azotetos insolúveis.

II - CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1.1. Nomenclatura

A titulação termométrica é uma das técnicas que utiliza o efeito térmico que acompanha as reações químicas, com a finalidade de determinar a concentração das substâncias. Esta técnica consiste em colocar num gráfico, a variação da temperatura do sistema em função do volume do titulante adicionado. O ponto final da titulação será dado por uma variação na curvatura do gráfico.

Diferentes autores utilizaram de termos diferentes para designar o assunto, sendo que a maioria deles usou o nome: Titulação Termométrica. Esta foi uma das principais razões que levaram Hume e Jordan⁽²⁸⁾, a recomendar a adoção desse nome.

O termo Titulação Entalpimétrica aparece na literatura com freqüência e torna-se necessário fazer uma distinção. A Titulação Entalpimétrica também é uma técnica analítica, desde que sua finalidade é determinar concentração de substâncias. Nesta técnica, um excesso de volume da solução do reagente é adicionado a solução a determinar e a variação de temperatura é medida. Conhecendo-se a variação de temperatura é possível calcular a concentração desconhecida, desde que se disponha de uma curva de calibração ΔT versus concentração. Portanto a técnica chamada Titulação Entalpimétrica não é a rigor uma titulação mas uma medida direta.

II.1.2. PRINCÍPIOS BÁSICOS DA TÉCNICA

Os métodos potenciométricos e condutométricos baseiam-se no fato de que durante uma reação química há variação na energia livre do sistema, e a medida dessa variação depende dos termos:

$$\Delta G^{\circ} = - R T \ln K \quad (1)$$

onde:

ΔG° = Variação da energia livre padrão do sistema

R = Constante universal dos gases

T = Temperatura em graus absolutos

K = Constante de equilíbrio do sistema a temperatura T

Eles são analiticamente viáveis se a variação na energia livre for suficiente para causar inflexão na curva obtida, colocando-se na ordenada a variação da energia livre, ou um parâmetro diretamente relacionado com ela, e na abcissa o volume do titulante adicionado.

Mas, para qualquer reação química a variação da energia livre é apenas um dos três parâmetros: energia livre, entropia e entalpia, os quais estão relacionados pela equação:

$$\Delta H^{\circ} = \Delta G^{\circ} + T\Delta S^{\circ} \quad (2)$$

onde:

ΔH° = Variação da entalpia padrão do sistema

ΔG° = Variação da energia livre padrão do sistema

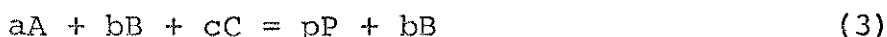
ΔS° = Variação da entropia padrão do sistema

T = Temperatura em graus absolutos

Portanto em uma reação onde a variação da energia livre não se opõe a variação da entropia, a variação na entalpia do sistema será significativamente maior do que quando consideramos apenas a variação da energia livre. Logo se usarmos de entalpia do sistema, ou alguma função diretamente ligada a ela, versus o volume do reagente adicionado, obteremos curvas com inflexões maiores do que aquelas obtidas utilizando-se a variação de energia livre. É o caso de titulações alcalimétricas de ácidos fracos.

Medir diretamente ΔH é experimentalmente difícil, porém a variação de entalpia num sistema é observada pela variação de temperatura (ΔT), e a relação entre ΔH e ΔT é estabelecida matematicamente.

O efeito térmico total para a reação:



está relacionado com a variação de entalpia da reação, pela equação:

$$Q = - np \Delta H \quad (4)$$

onde np é o número de moles do produto formado.

O efeito térmico está também relacionado com a variação de temperatura pela equação:

$$Q = K \Delta T \quad (5)$$

onde K é a capacidade calorífica do sistema em calorias por grau.

Relacionando as equações (4) e (5) concluímos que:

$$\Delta T = - \frac{\Delta H np}{K} \quad (6)$$

O ΔH da reação (3) permanecerá constante se a pressão permanecer constante e a variação da temperatura for mínima. Considerando que nenhuma variação de temperatura no sistema seja causada a não ser pela reação, e que esta é mínima, se a titulação for realizada a pressão constante, para proposições práticas pode-

remos então considerar que:

$$\Delta T = \frac{k \cdot np}{K} \quad (7)$$

Se a titulação for realizada num sistema adiabático a fim de se assegurar que não se ganhe ou perca calor das vizinhanças, então K dependerá da capacidade calorífica do aparelho, a qual será constante, e do volume dos reagentes. Se adicionarmos o titulante em concentrações bastante altas (10-100 vezes maiores que a concentração do titulado), para assegurar que o volume da solução permaneça virtualmente constante, então podemos considerar K constante. Daí concluímos que:

$$\Delta T = k \cdot np \quad (8)$$

Há portanto uma relação linear entre a variação de temperatura e o número de moles do produto formado pela reação.

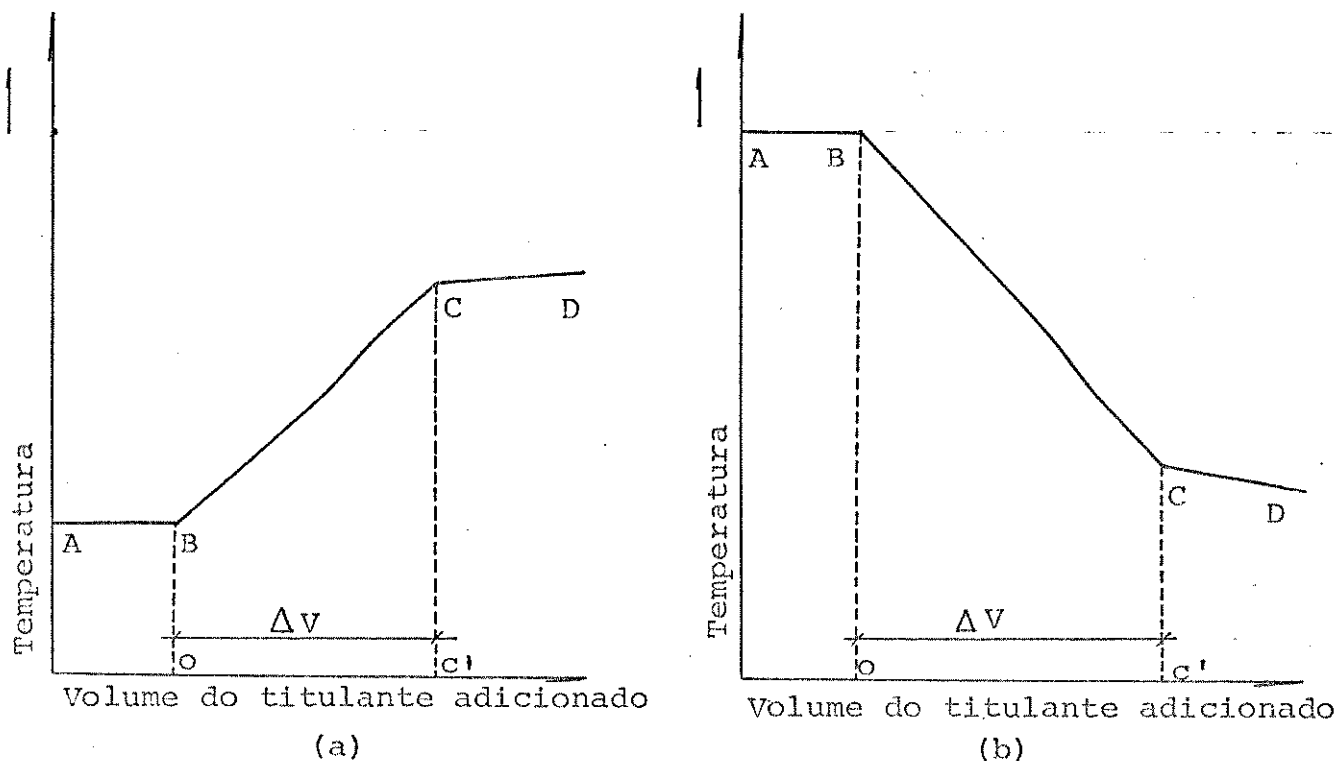
De acordo com a condição acima, se colocarmos num gráfico a variação da temperatura versus o volume do titulante adicionado a escoamento constante, uma variação na inclinação da curva indicará o ponto final da reação.

II.1.3. DA TÉCNICA

Sendo a titulação termométrica uma técnica analítica baseada no uso de um reagente específico, o seu uso adequado e consequente registro do efeito térmico correspondente nos conduzirá a curvas chamadas termogramas.

O termograma é caracterizado colocando-se num gráfico ΔT versus o volume do titulante adicionado, conforme é mostrado na figura 1.

Figura 1 : Termogramas teóricos: a) reação exotérmica
b) reação endotérmica



Vemos na figura 1, dois termogramas ideais, onde as reações ocorridas foram exotérmicas e endotérmicas. A parte inicial do termograma, (AB) representa a temperatura do sistema antes da adição do titulante, e é conhecida como linha base⁽²⁷⁾. Nessa etapa as fontes de calor são: Calor de agitação e transferência de calor com o meio ambiente. A segunda seção do termograma (BC) é a que interessa para nós, e as fontes de calor adicionais são: Calor de reação, calor de mistura e calor de diluição. Assume-se que o titulante é adicionado a uma vazão constante e a transferência de calor entre a solução e o meio ambiente ocorre de acordo com a lei de Newton, isto é, com um coeficiente de transferência de calor constante. É também necessário que a agitação seja eficiente o bastante para manter a temperatura e a concentração uniformes através da solução⁽²⁹⁾.

A etapa final, (CD) da curva termométrica, representa a parte final da experiência. A reação já se completou, mas o titulante continua escoando para a solução a uma vazão constante. Esta seção, raramente é paralela a abcissa do gráfico, por-

que o efeito térmico aqui deve-se a uma série de fatores, tais como: Calor de diluição do titulante, o qual geralmente é adicionado em concentrações 10-100 vezes maiores que a concentração do titulado, o efeito joule do termistor, diferenças de temperatura entre o titulante e o titulado e a variação na capacidade térmica do sistema.

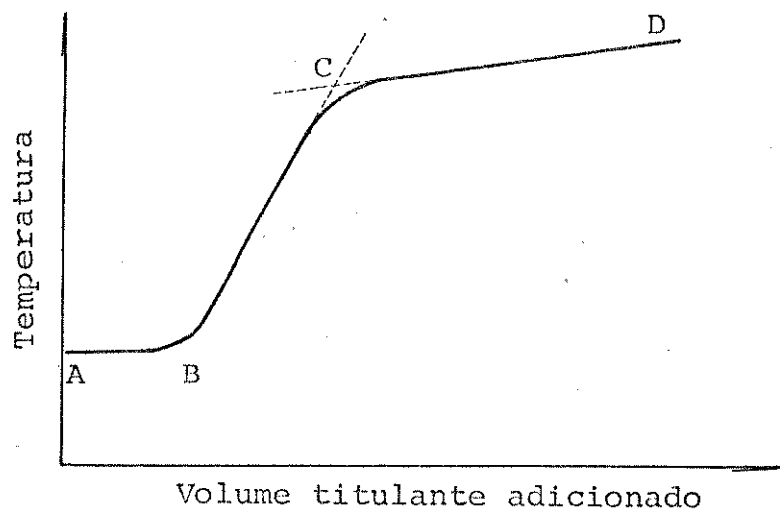
A titulação termométrica não exige calibração da temperatura do sistema, já que o que se requer é a variação de temperatura do sistema em função do volume de titulante adicionado.

II. 1.3.1 A IMPORTÂNCIA DO PONTO DE INFLEXÃO DA CURVA

O ponto final da reação, (C) é obtido por extrapolação dos segmentos de reta obtidos no termograma, durante o período de titulação e durante a adição do excesso do reagente. Como a finalidade é quantitativa, o sucesso da técnica dependerá da precisão e exatidão da determinação do ponto final da titulação.

Quando todos os outros fatores forem favoráveis, a inflexão da curva no ponto (C) será determinada pela magnitude da variação de entalpia, quanto maior essa variação, mais aguda será a inflexão da curva no ponto desejado. A figura 2 mostra a obtenção do ponto final da reação no termograma.

Figura 2 : Termograma mostrando o ponto final de uma titulação termométrica.



II.1.3.2 - FATORES QUE AFETAM A FORMA DA CURVA

a) Variação na capacidade térmica do sistema. Esta variação ocorre devido ao aumento do volume da solução em função da adição do titulante e é um fator responsável pelo desvio da linearidade observado em termogramas experimentais⁽²⁷⁾. Consegue-se reduzir esta variação ao mínimo utilizando-se titulantes em soluções mais concentradas do que as do titulado.

b) Calor de agitação. Este calor raramente é suficiente para interferir na determinação do ponto final.

c) O efeito Joule do termistor. Durante a medida da variação de temperatura, há uma pequena, porém significativa corrente passando através da alta resistência do material semiconductor. A energia aí produzida é dissipada como energia térmica.

d) Diferenças de temperatura entre o titulante e o titulado. Essa diferença pode ser controlada experimentalmente e quando possível podemos utilizá-la para melhorar a determinação do ponto final.

e) Calor de diluição. Temos aqui uma combinação de calores de diluição, ou seja, calor de diluição do titulante e do titulado.

f) Calor de solução. Este tipo de calor aparece quando o titulante e o titulado estão em diferentes solventes.

g) Outros calores de reação, além do calor da reação seletiva. Quando ocorrer reação química entre o titulante e um dos componentes do sistema, além da reação com o composto a ser determinado, poderá haver distorção na curva.

Quando usamos titulação termométrica normal efeitos térmicos estranhos podem ser descontados desde que não mascarem o ponto final.

A titulação termométrica diferencial pode ser usada com a finalidade de eliminar esses efeitos térmicos estranhos, mas resultados anômalos podem ser obtidos, se diferirem os efeitos térmicos da amostra em branco e da amostra a ser determinada.

II.1.3.3 - REQUISITOS PARA QUE UMA REAÇÃO POSSA SER USADA NA TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA.

O uso de titulação termométrica para determinação do ponto final de uma reação com finalidade quantitativa, tem interesse se a reação seletiva for tal que:

a) A variação de temperatura envolvida no sistema seja o suficiente para provocar inflexão na curva termométrica.

b) A cinética da reação seja favorável de maneira a permitir que a mesma se complete durante o tempo gasto na titulação.

c) A variação da energia livre não seja tão desfavorável, de maneira a produzir uma grande curvatura na região do ponto de inflexão da curva, impedindo uma extrapolação precisa das retas que nos conduzem ao ponto final da reação.

II. 1.4 - APARELHAGEM UTILIZADA

A titulação termométrica se processa em um sistema adiabático, sendo que a variação de temperatura ocorrida durante a reação é registrada e colocada num gráfico, versus o volume do titulante adicionado.

O método original de Dutoit e Grobet⁽⁴⁾, empregava uma bureta para o titulante e um frasco de Dewar onde se processava a reação e um termômetro Beckmann para medir o incremento da temperatura, sendo que a agitação era feita mecanicamente.

Müller⁽⁵⁾ substituiu o termômetro Beckmann por termopares, mas foram Linde, Rogers e Hume⁽⁶⁾, quem publicaram o uso do termistor como sensor de temperatura numa titulação termométrica. Usaram também uma ponte de Wheatstone e um registrador, sugerindo ainda o uso de buretas com vazão constante do tipo apresentado por Lingane⁽³⁰⁾. A sugestão foi então utilizada no trabalho subsequente publicado por Jordan⁽³¹⁾.

O uso do termistor constituiu toda a base sobre a qual se desenvolveu a moderna técnica de titulação termométrica. O termistor é um resistor sensível a temperatura, apresen-

tando um coeficiente resistência/temperatura negativo e grande, geralmente da ordem de 1 a 5% por cada grau centígrado de variação na temperatura. Isto quer dizer que a resistência diminui de 1 a 5% por cada grau acrescido na temperatura. A variação da resistência com a temperatura é geralmente exponencial e a condutância no termistor é puramente eletrônica. Não havendo variação no potencial aplicado, o fluxo de corrente no termistor é proporcional a sua temperatura.

A parte sensível no termistor é feita de material semicondutor, uma mistura de óxidos metálicos, e tem a forma de uma pequena gota.

O coeficiente resistência/temperatura negativo e grande dos semicondutores está em contradição com o dos condutores normais como os metais nobres. Estes geralmente tem um coeficiente positivo e pequeno.

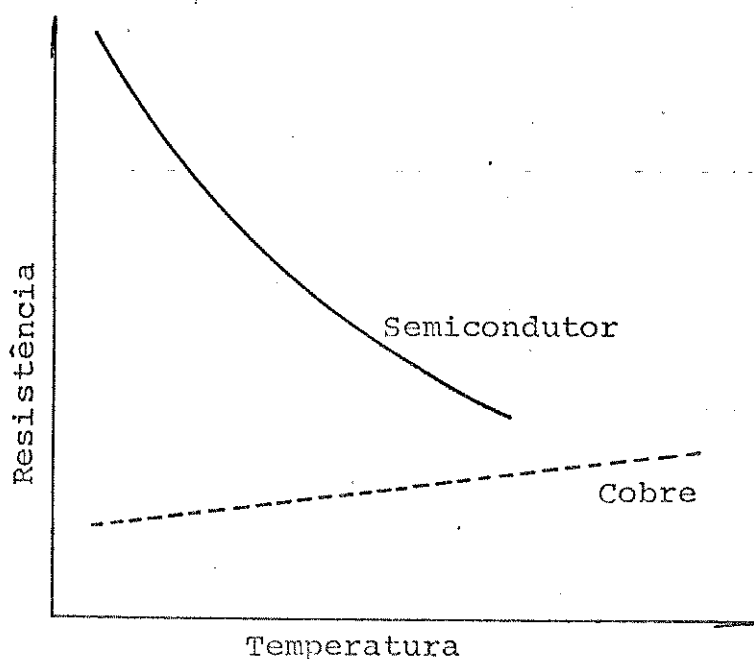
Coeficiente resistência/temperatura ($\text{ohms ohm}^{-1} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$)

termistor	- 0,04
cobre	+ 0,0043
prata	+ 0,0040
platina	+ 0,0038

Esta diferença tem sua causa na diferente distribuição eletrônica nos dois tipos de condutores. Os semicondutores possuem uma banda de condução separada da banda de valência por uma energia da ordem de KT , onde K é a constante de Boltzman e T a temperatura em graus Kelvin. Quando a temperatura aumenta, os elétrons são prontamente transferidos para a banda de condução, logo a resistência do sistema decrescerá.

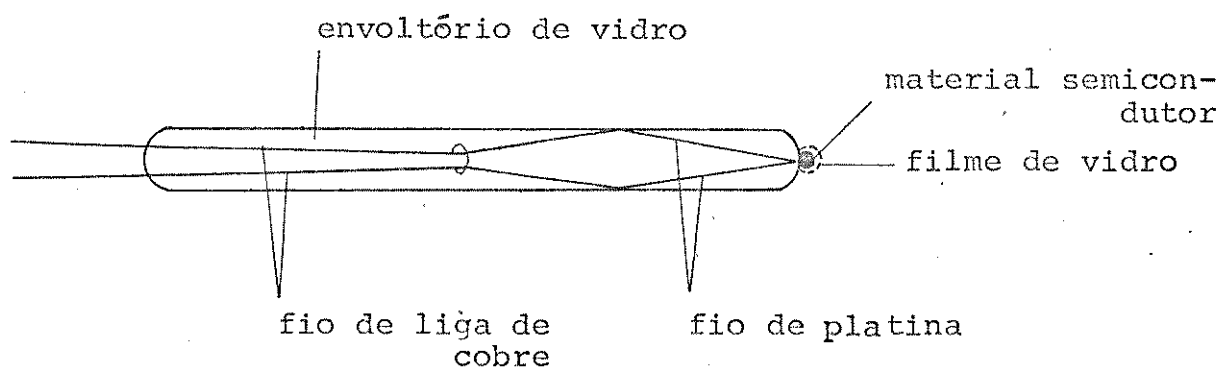
Com os metais, a temperatura afeta muito fracamente a concentração efetiva de elétrons possíveis de condução e a mobilidade eletrônica decrescerá com o aumento da agitação térmica do núcleo dos átomos. Em vista disso a resistência do metal crescerá fracamente, com o aumento da temperatura. A diferença entre um condutor e um semicondutor pode ser visto na figura 3.

Figura 3 : Diferença no coeficiente resistência/temperatura dos semicondutores e condutores.



Os termistores usados como sensores de temperatura em titulações termométricas consistem em uma pequena gota, com cerca de 0,5 mm de diâmetro, formada sobre dois fios de platina que estão por sua vez ligados a outros dois fios condutores de liga de cobre. O conjunto todo encontra-se dentro de um tubo de vidro, sendo que um filme de vidro protege a gota de material semicondutor de ataque químico, conforme podemos ver na figura 4.

Figura 4 : Termistor



O termistor apresenta ainda como característica: capacidade calorífica e poder de dissipação negligenciáveis.

II.1.5 - APLICAÇÕES

Por ser a titulação termométrica uma técnica relativamente pouco conhecida, resolvemos fazer um resumo de suas aplicações mais importantes. A finalidade é dar uma idéia das diversas aplicações da técnica, na análise de compostos inorgânicos e orgânicos.

II.1.5.1 - NA QUÍMICA INORGÂNICA

Separamos os trabalhos efetuados e publicados nesta área em três seções distintas: ácido-base, metais e ânions.

II.1.5.1.1 ÁCIDO-BASE

Vários autores estudaram bases e ácidos fracos, Bell e Cowell⁽³²⁾ recomendaram o uso de titulação termométrica para preparação de solução neutra de citrato de amônio.

Linde, Rogers e Hume⁽⁶⁾ titularam bases e ácidos fracos e fortes e conseguiram pontos finais razoáveis, mesmo para emulsões. Também misturas de hidróxido e carbonato de sódio foram determinados com boa precisão.

Jordan^(33,34) e colaboradores, concluíram que ao contrário da titulação potenciométrica, a titulação termométrica apresentou resultados bastante satisfatórios para ácidos extremamente fracos. Miller e Thomason⁽³⁵⁾ conseguiram titular ácido bórico com boa precisão mesmo na ausência de manitol. Essa precisão conseguida em ácidos fracos, como por exemplo o ácido bórico deve-se ao fato de que a entalpia de neutralização de ácidos fracos não difere muito da de ácidos fortes.

Na maioria dos trabalhos publicados, utilizou-se titulação termométrica com escoamento contínuo do titulante. Priestly, Sebborn e Selman⁽³⁶⁾ introduziram esta técnica para determinação de ácido clorídrico e hidróxido de sódio.

Snyder⁽³⁷⁾ trabalhou com diferentes concentrações de ácido acético e hidróxido de sódio em sistema não aquoso.

Strafelda e Krotova⁽³⁸⁾ analisaram hidróxido de sódio em diversas concentrações, usando ácido clorídrico 1 M. O erro encontrado foi da ordem de 0,91%.

Leydet e Rose⁽³⁹⁾ usaram derivada primeira para determinarem H_3PO_4 com NaOH e Na_2CO_3 com HCl.

Aplicações industriais foram feitas por Press⁽⁴⁰⁾, que mediu a soda livre no licor negro proveniente do processamento de polpas. Topchieva, Moskovskaya e Dobrokhotova⁽⁴¹⁾ determinaram acidez aprótica em sílica-alumina, cromo-alumina e silicatos de cálcio.

II.1.5.1.2 METAIS

A maior parte das recentes publicações descrevendo a determinação de metais por titulação termométrica, podem ser caracterizadas como aplicações práticas dos trabalhos iniciais. Os prolíficos trabalhos apresentados por Sajo e colaboradores^(42 - 45) comprovam isso.

Embora a titulação termométrica seja geralmente considerada uma técnica não seletiva, Sajo e Sipos^(43,46) demonstraram em seus trabalhos sua habilidade em determinar cátions individuais numa mistura.

Apresentamos a tabela nº 1, que contém a maior parte das referências existentes.

II.1.5.1.3 ÂNIONS

Vários ânions tem sido estudados através de titulações termométricas como veremos na tabela 2.

Tabela 1 : Titulação Termométrica de Metais

Metal	Titulante	Referência
Metais do Grupo I		
Li	HClO_4	47
Na	HClO_4	47
	K_3AlF_6	48
	KCl	44
K	HClO_4	47
	Tetrafenil borato	49,50
	H_2SiF_6	49
Cu	EDTA	45,41
	Pirazoil Borato	52
	I^-	53,54
Ag	I^-	51,54
NH_4	Tetrafenil Borato	50
	OCl^-	55
Metais do Grupo II		
Mg	HClO_4	47
	$\text{HPO}_4^{=}$	44,46,56,57
Ca	$\text{C}_2\text{O}_4^{=}$	13,44,46,58,57,59,60,61
	EDTA	39,51
Sr	EDTA	51
Ba	HClO_4	47
	EDTA	51
Zn	$\text{SO}_4^{=}$	44,46,62
	NaOH	63
	EDTA	51
	CN^-	44
	$\text{Fe}(\text{CN})_6^{-4}$	58
Cd	NaOH	63
Hg	NH_4OH	63
	HClO_4	47
	EDTA	51
	I^-	54

Metal	Titulante	Referência
Metais de Transição		
Ti	H ₂ O ₂	46,57,61,64
	Ce(IV)	65
V	H ₂ O ₂	64
Cr	Fe(II)	66
	KMnO ₄	66
	Ácido Ascórbico	46
Mn	HCHO	61
	KMnO ₄	46,56,57
	EDTA	51
	DCTA	51
	NTA	51
	Vários	60
Fe	Cr(VI)	67
	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₈	67,46,56,60
		61,64,68
	F ⁻	69
	KMnO ₄	67
	Ce(IV)	67,65
Co	EDTA	51
	Pirazoil Borato	52
Outros Metais		
B	Manitol	47,64
Al	F ⁻	46,57,60,69,70
	OH ⁻	44,56
	NaCl	61,64
	Vários	71
Si	F ⁻	60
	KF	44,57,62,64,72
	HF	46,56,73
Ga	EDTA	48
Pd	EDTA	48
In	EDTA	48
Sn	F ⁻	42,66
	KMnO ₄	67
	Ce(IV)	67
Sb	F ⁻	45,69
Tl	Tetrafenil Borato	50

Outros Metais - Cont.

Metal	Titulante	Referência
Pb	S^{-2}	44,45,69
	$HClO_4$	47
	EDTA	51
	F^{-}	69
Bi	EDTA	51
Ce	Fe(II)	55
Th	EDTA	51

Maior atenção foi dada ao estudo da titulação de haletos. Encontramos vários artigos que descrevem a titulação simultânea de misturas de haletos, mas os resultados não são conclusivos.

Takeuchi e Yamazaki⁽⁷⁴⁾ titularam misturas de haletos utilizando como titulante nitrato de prata e determinaram misturas binárias, com igual concentração para cada componente, com precisão de 1-3%. Também misturas ternárias foram estudadas. Um caso especial na determinação de haletos é o uso de uma solução de iodo-iodeto numa titulação indireta com tiossulfato como titulante. Este método é essencialmente utilizado na determinação do iodo, desde que o iodo formado seja titulado com tiossulfato. Em vez da titulação indireta do iodo com tiossulfato, Marik-Korda e Erdey⁽⁷⁵⁾ usaram iodeto em titulação termométrica direta e os resultados apresentaram um desvio padrão relativo de 0,4%.

Jordan e colaboradores^(76,77) fizeram uso da titulação termométrica para sais fundidos, no caso uma mistura eutética de $LiNO_3$ - KNO_3 mantida a 158°C.

Uma interessante aplicação prática da titulação termométrica de ânions é a determinação de S e P em barras de ferro e aço, feita por Sajo e Sipos⁽⁷⁸⁾.

Tabela 2 : Titulação Termométrica de Anions

Anions	Titulante	Referência
Borato (BO_3^{-3})	HF	66
Tiocianato (SCN^-)	Ag^+	58
Fosfato (PO_4^{-3})	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$	46,78
Sulfeto ($\text{S}^{=}$)	KMnO_4	46,78
Sulfato ($\text{SO}_4^{=}$)	Ba^{++}	66,79
Cloreto (Cl^-)	Ag^+	58,66,80,76,77
Cloro (Cl_2)	KI	75
Perclorato (ClO_4^-)	Cloreto de Tetrafenilarsenio	81
Cromato ($\text{CrO}_4^{=}$)	Ag^+	77
Dicromato ($\text{Cr}_2\text{O}_7^{=}$)	Ti (III)	67
	Cu (I)	67
Brometo (Br^-)	Ag^+	58,80,77
	Fe (III)	67
Iodo (I_2)	As_2O_3	67
	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$	67

II.1.5.2 - NA QUÍMICA ORGÂNICA

Vários trabalhos tem discutido o uso de titulações termométricas na análise de grupos funcionais orgânicos. A título de informação apresentamos na tabela 3 uma série de grupos funcionais orgânicos para os quais foram desenvolvidos métodos de determinação, baseados na titulação termométrica. Apresentamos também nesta tabela as referências bibliográficas correspondentes aos vários grupos funcionais. Devido ao grande número de grupos funcionais e também à extrema seletividade de alguns métodos termométricos, discutiremos alguns que julgamos mais interessantes.

Indicadores termoquímicos foram usados em sistemas orgânicos, com a finalidade de melhorar a detecção do ponto final na protonação de anidrido acético^(82,83) por titulação ácida e na condensação aldólica de acetona em diacetona alcoólica, por titulação básica^(84,85). Vaughan e Swithenbank⁽⁸⁴⁾ descobriram esse notável ponto final usando acetona como solvente e hidroxila alcoólica como titulante. Nenhum efeito térmico é desenvolvido durante a neutralização do ácido. Então, no ponto final ocorre uma reação bastante exotérmica, da ordem de 3.350 Kj/mol, corres-

pondente a condensação da acetona, possibilitando assim a caracterização do ponto final da titulação.

Titulação de compostos orgânicos básicos, principalmente aminas, foi assunto de vários artigos. Vaughan e Swithenbank⁽⁸⁶⁾, estudaram uma série de compostos nitrogenados básicos e alguns sistemas de solventes. Usando HCl em meio aquoso como titulante, amônia e bases alifáticas foram tituladas na presença de piridina. Bases muito fracas, tais como m-nitroanilina, difenilamina e tiouréia foram tituladas em ácido acético glacial. Bases fortes e fracas não são distinguidas nesse solvente. Em outro solvente orgânico como por exemplo acetona, apenas bases fortes são tituladas. Além dessas discussões os autores mostraram que titulações termométricas e potenciométricas de compostos nitrogenados básicos estão em boa concordância.

Takeuchi e Colaboradores^(58,87,88), publicaram vários artigos sobre titulação termométrica, usando termometria diferencial. Desta maneira aminas aromáticas primárias foram determinadas por esses autores através de reação de diazotação com o NaNO_2 como titulante⁽⁸⁹⁾. Foi encontrado desvio padrão relativo menor que 1%, na determinação de misturas de aminas p-p, p-s, s-t, usando dioxano como solvente.

Empregando ácido acético como solvente, Keily e Hume⁽⁴⁷⁾, utilizaram titulação termométrica para uma variedade de bases orgânicas e acetatos metálicos. A precisão encontrada na determinação da pureza dessas bases foi bastante boa.

Bases muito fracas como uréia, acetamida e a acetanilida embora não acessíveis a titulação potenciométrica direta, conduzem a pontos finais bastante bons em titulações termométricas. Os sais metálicos foram titulados com HClO_4 anidro 0,5 M e $\text{HClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em ácido acético glacial.

Forman e Hume⁽⁹⁰⁾, usaram acetonitrila como solvente para titulações termométricas ácido-base orgânicos. HBr anidro em acetonitrila foi o titulante para as bases e difenilguanidina, para os ácidos. Foram estudados algumas aminas alifáticas e aromáticas e alguns ácidos. A exatidão média de todos os resultados foi de 99,76% e o desvio padrão relativo de aproximadamente 1,04%.

Tabela 3: Titulação Termométrica de grupos funcionais orgânicos

	nº de compostos discutidos:	Referência:
Ácidos		
Carboxílicos alifáticos	5	90,84
Carboxílicos aromáticos	10	90,84,91
Dibásicos	5	84
Aminoácidos	3	92,93,94
Fenóis	9	95,81,84,91,93,96,94
Anidridos	1	97,98
Aldeídos/cetonas		
Alifáticos	5	99,84,100,101,102
Aromáticos	18	103,100,102
Alcoois		
Alifáticos	12	104,105
Outros	2	104
Esteres	2	84
Organo-metálicos		
Sais de ácido	8	47,106
Alquil-metálicos	14	107,108
Grignards	4	109
Aminas		
Alifáticas (1. ^a)	12	110,89,47,92,90,111, 112,87,86,113
Alifáticas (2. ^a)	4	110,47,90,87
Alifáticas (3. ^a)	6	47,90,106,87,114
Aromáticas (1. ^a)	17	89,114,115,90,111,86
Aromáticas (2. ^a)	12	47,114,90,106,86,116
Aromáticas (3. ^a)	7	117,90,86
Amidas		
Alifáticas	3	47,90,86
Aromáticas	3	47,84
Olefinas	5	116
Compostos de S	14	103,111,118,119
Água (misturas)	-	120,121,122

	nº de compostos discutidos:	Referência:
Outros		
Nitroparafinas	-	103
Alcalóides	4	86,116
Detergentes	3	123,124,125
Drogas	6	103,119,126,127

II.2 - CONSIDERAÇÕES SOBRE OUTROS MÉTODOS DE DETERMINAÇÃO DE AZOTETO

O ácido azotídrico foi descoberto no século passado por Curtius⁽¹²⁸⁾, precisamente em 1890. Iniciou-se a partir daí seu estudo, bem como o estudo de compostos contendo o íon azoteto. Esses compostos possuíam alto poder explosivo o que inicialmente despertou o interesse dos pesquisadores.

O íon azoteto foi caracterizado como um pseudo-haleto, devido apresentar comportamento semelhante ao dos íons haletos⁽¹²⁹⁾.

Quanto a determinação do íon azoteto, vários métodos já foram estudados. E. Oliveira⁽¹³⁰⁾, discutiu as vantagens e limitações dos métodos espectrofotométricos, entre as limitações, temos condições críticas de pH e possibilidade de perda de HN_3 devido sua volatilidade. A autora nos apresenta ainda um método analítico espectrofotométrico baseado na formação da espécie CuN_3^+ que absorve em 375 nm. O método permite determinar de 3,57 a 23,10 $\mu\text{g/ml}$ de azoteto.

Um método excelente e simples foi apresentado por West⁽¹³¹⁾ em 1900. Ele utilizou soluções padrões de ácido sulfúrico para padronizar soluções de azoteto. A solução ácida é adicionada em excesso sobre uma alíquota da solução de azoteto, o ácido azotídrico é deslocado, e sendo volátil, é facilmente eliminado por ebulição. O único inconveniente é a possibilidade de se titular hidróxido livre, existente no azoteto em pequenas proporções devido a secagem em condições inadequadas⁽¹³²⁾.

Ainda na obtenção de soluções padrões de azoteto, Neves e Senise⁽¹³³⁾, verificaram que o azoteto de sódio pode ser usado como padrão primário. A fim de evitar formação de hidró-

xidos por perda de HN_3 , o azoteto de sódio de especificação p.a., recristalizado de água e etanol é lavado com etanol e inicialmente seco a vácuo durante 24 horas, à temperatura ambiente. Daí é seco em estufa a 110°C , obtendo-se produto não higroscópico.

Verificou-se que o método argentimétrico de Mohr⁽¹³⁴⁾ para cloreto, usando cromato como indicador, pode ser aplicado na titulação de azoteto. Outras titulações argentimétricas, propostas por Haul e Uhlen⁽¹³⁵⁾, baseiam-se na utilização de indicadores de adsorção, preferencialmente sob luz ultra-violeta.

Pouco recomendável é o método baseado na preparação do íon CS_2N_3^- , levado a efeito por Feigl e Chargo⁽¹³⁶⁾. Extensos estudos realizados por Franco⁽¹³⁷⁾, mostraram uma série de inconvenientes na utilização do método.

Os métodos oxidimétricos de uma maneira geral não são recomendáveis, uma vez que requerem meio ácido ocorrendo sempre perda de HN_3 . Já em meio alcalino, o azoteto apresenta uma grande estabilidade em relação a oxidantes, mesmo permanganato e peróxido de hidrogênio.

Reith e Bouwman⁽¹³⁸⁾, apresentaram um método para determinação de azoteto, baseado na reação de HN_3 com ácido nitroso, usando cátions de Fe(III) como indicador. A solução padrão de nitrito provoca no fim da titulação, descoramento do complexo vermelho, formado pelo íon azoteto com Fe(III) .

Outro método oxidimétrico usa excesso de nitrito na solução de azoteto e mede o ácido padrão necessário para a oxidação total do azoteto, uma vez que prótons são consumidos na reação⁽¹³⁹⁾. É provável que neste processo não haja perda de HN_3 , pois, este quando formado pela adição do ácido reage imediatamente com o ácido nitroso, liberado simultaneamente.

Van der Meulen⁽¹⁴⁰⁾, oxidou azoteto em meio ácido (na forma de HN_3) com excesso de permanganato. Esse excesso reagia com o iodeto, liberando iôdo que seria titulado com solução de tiosulfato.

Krejsová, Simon e Zyka⁽¹⁴¹⁾, fizeram uma determinação volumétrica indireta do azoteto, baseada na sua reação com cromato de prata. O cromato liberado por metátese é titulado com quinona potenciométricamente, ou usando ferroina como indicador de óxido-redução.

Grove, Braman, Combs e Nicholson⁽¹⁴²⁾, determinaram azoteto em solventes orgânicos, precipitando o azoteto como AgN_3 em uma solução aquoso-alcoólica da amostra. O precipitado é oxidado com Ce^{4+} e seu excesso titulado com $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2$. Determina-se de 1 a 20 mg de azoteto, com um erro de 7%.

Bigs e Gaser⁽¹⁴³⁾, propuseram uma técnica oxidimétrica indireta de azoteto livre e coordenado, por meio de titulação, utilizando excesso de íons nitrito em solução ácida. O nitrito restante é então determinado, utilizando-se solução padrão de Ce^{4+} e ferroína como indicador. Altas concentrações de íons amônio não coordenados e ligantes que formam pontes, tais como cloreto, interferem.

Um procedimento tipo Kjeldahl para o azoteto foi apresentado por Pepkowitz⁽¹⁴⁴⁾. Temos que $1/3$ do nitrogênio é convertido em NH_4^+ , por digestão com ácido sulfúrico. A amônia deslocada com hidróxido é recolhida em ácido bórico, por destilação, e em seguida destilada com ácido.

Métodos polarográficos também foram empregados. Haul e Scholz^(145,146), fizeram uma determinação de azoteto, em analogia com o comportamento dos haletos, baseada na onda de dissolução anódica do mercúrio, com formação de $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, sendo o potencial de meia onda da ordem de $+0,20$ V vs ESC. O método permite determinar concentrações de 0,4 mM a 1mM de azoteto.

Bryant e Kemp⁽¹⁴⁷⁾, elaboraram um método polarográfico de determinação simultânea de chumbo (II) e azoteto. A análise deve ser efetuada imediatamente, ao se colocar a solução na cela, antes que se possa ter uma difusão efetiva dos íons de hidrogênio do eletrodo de referência; causando a formação de HN_3 , o qual devido a sua volatilidade, tende a diminuir a concentração dos íons azoteto na solução. O eletrodo de referência utilizado foi o $\text{Hg-Hg}_2\text{SO}_4$, em meio de ácido sulfúrico.

Masek⁽¹⁴⁸⁾, efetuou a determinação polarográfica de HN_3 , o qual apresenta uma onda bem definida em meio de elevada acidez 8-18 M de H_2SO_4 em que um elétron é envolvido na reação. Temos interferência do íon nitrito.

Schrader e Pretzsch⁽¹⁴⁹⁾, determinaram azoteto através de polarografia anódica, num intervalo de concentração de $1 \cdot 10^{-4}$ M a $5 \cdot 10^{-3}$ M de azoteto, usando um tampão de fosfato e pH 5,0-8,0. Altas concentrações de hidrazina podem interferir.

Os métodos gravimétricos baseados na precipitação do íon azoteto com cátions de metais pesados, não são recomendados devido a alta explosividade dos azotetos metálicos formados.

Rao e Perri⁽¹⁵⁰⁾, entretanto apresentaram um método gravimétrico que permite a determinação de 30 a 125 mg de azoteto, baseado na formação do precipitado contendo cobre, isoquinoleína e azoteto. Interferem os cátions metálicos que precipitam com a isoquinoleína. Elaboraram também um método condutométrico e um amperométrico, sendo que este último apresentou muitos interferentes, o potencial aplicado foi de 0,4 V contra eletrodo saturado de calomelano.

Johar⁽¹⁵¹⁾, apresentou dois testes para determinação de azoteto. Primeiramente aqueceu o íon azoteto com alil-isotiocianato e água obtendo o 1, alil-2, tetrazoline-5, tiona em solução; precipita-se então com nitrato de bismuto obtendo um precipitado de cor amarela. Posteriormente aqueceu azoteto com sulfeto de carbono, água e acetona, obtendo 1,2,3,4, tiatriazoline-5, tiona que precipita com cobre (II) e bismuto (III), dando também um precipitado amarelo. Podemos determinar de 5 a 10 mg de azoteto. Os azotetos insolúveis não podem ser determinados. Íons sulfeto podem mascarar a cor do precipitado devido a formação de CuS e Bi_2S_3 de cor negra.

Dziegiec e Ignaczak⁽¹⁵²⁾, fizeram uma determinação amperométrica de azoteto, por oxidação com excesso de perclorato de cério(IV) padrão em ácido perclórico. O cério (IV) não reduzido é determinado com oxalato de sódio. Pode-se determinar de 8,4 a 42 mg de azoteto.

Bardin, Kalmykov, Tolstavosov e Schartuskov⁽¹⁵³⁾ realizaram uma determinação de azoteto, por potenciometria direta, usando uma cela de concentração com dois eletrodos idênticos de Ag/AgN_3 , N_3^- . O método não é aplicável a pH de 6,8 para cima. O intervalo de concentração de azoteto determinável é de 2 a $70 \cdot 10^{-6} \text{N}$.

Há na literatura referências sobre eletrodos específicos para o íon azoteto⁽¹⁵⁴⁾. Estes métodos parecem altamente promissores à determinação de azoteto, embora pequenos pela seletividade.

Blum, Zagorski, Pawell e Roman⁽¹⁵⁵⁾, recentemente, apresentaram uma determinação oscilopolarográfica de traços

de azoteto. A sensibilidade do método atinge até $5 \cdot 10^{-6}$ M de azoteto. O pH de trabalho está na faixa de 6,5-7,5, sendo sua principal limitação.

- PARTE EXPERIMENTAL

Dentro da parte experimental, trataremos primeiramente da aparelhagem utilizada e sua calibração e nos capítulos seguintes discutiremos a titulação termométrica do íon azoteto e a aplicação da técnica a alguns azotetos insolúveis.

III. APARELHAGEM UTILIZADA E SUA CALIBRAÇÃO

Uma das vantagens da titulação termométrica consiste no fato de que a aparelhagem exigida é simples e fácil de ser montada.

Foi montado um titulador termométrico, para estudo da titulação do íon azoteto cujo diagrama de blocos é apresentado na figura 5 e cujo esquema é mostrado na figura 6 abaixo.

Foi utilizada uma seringa de vidro, marca "Omega" de 10 ml de volume, que foi acoplada ao equipamento "Syringe Pump 351" da Sage Instruments, que lhe permite ser utilizada com vazões constantes. O equipamento permite que se opere em dezo-

nove vazões diferentes, cujos valores nominais vão de 0,15 ml/min até 60 ml/min. Ligada a ponta da seringa está um tubo de polietileno, com diâmetro interno de aproximadamente 1 mm, que conduz o titulante até o frasco de titulação.

Figura 5. Diagrama de blocos da aparelhagem utilizada na titulação termométrica.

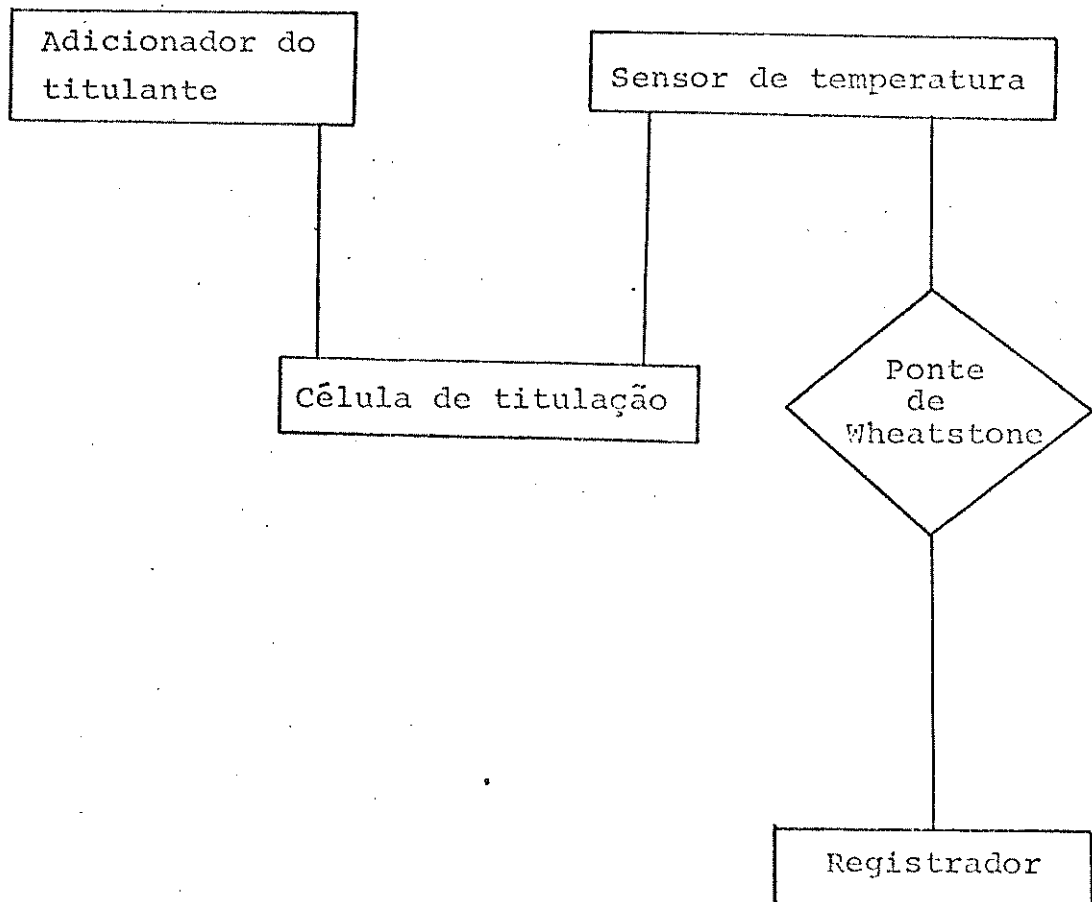
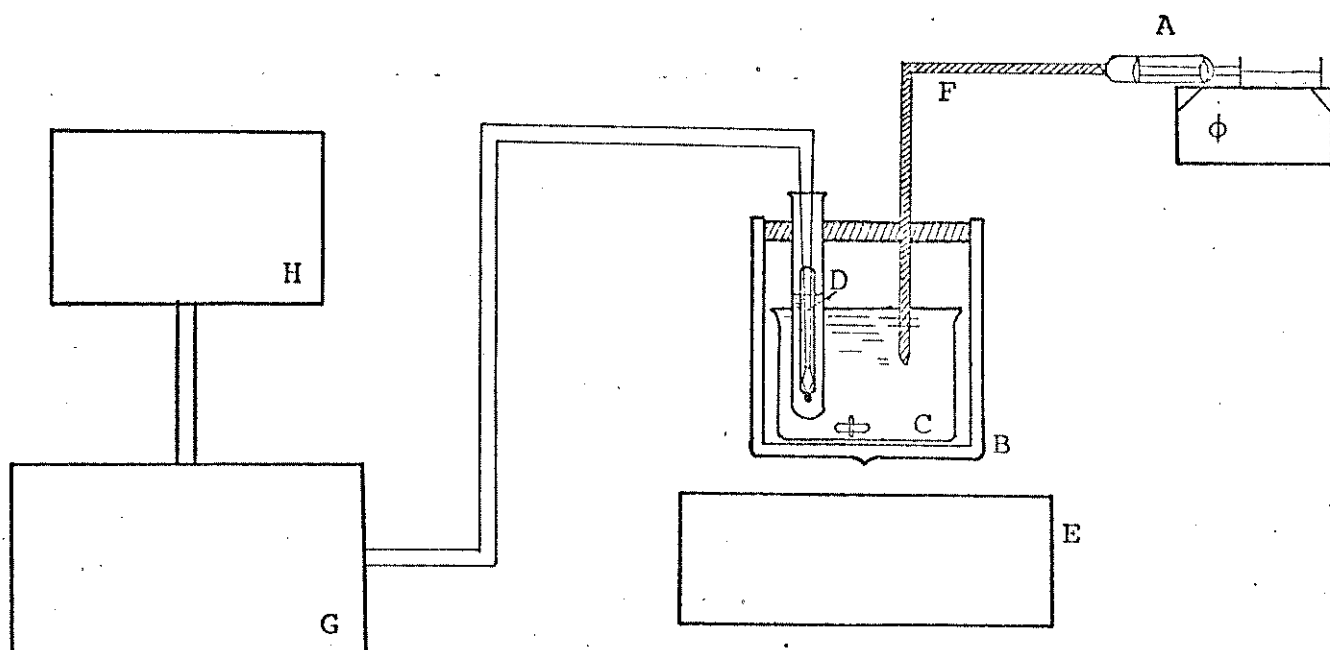


Figura 6 : Esquema da Aparentagem usada nas titulações termo-
métricas.



- A - Seringa com vazão constante
- B - Frasco de Dewar
- C - Frasco de titulação
- D - Termistor
- E - Agitador magnético
- F - Tubo de polietileno
- G - Ponte de Wheatstone
- H - Registrador Potenciométrico

Trabalhamos com um frasco de Dewar de 250 ml de capacidade, com uma tampa de cortiça. No interior do frasco de Dewar temos um frasco de vidro com 100 ml de capacidade, dentro do qual ficará a solução a ser titulada. Pela tampa de cortiça introduzimos o tubo de polietileno proveniente da seringa e um termistor (IBRAPE E 205 CE/P2K2) de valor nominal de 2.200Ω a 25°C ; com variação de $\approx 4\%$ da resistência por $^{\circ}\text{C}$. A agitação da solução é feita através de agitador magnético.

O termistor por sua vez encontra-se no interior de um tubo de vidro e imerso em parafina líquida, para proteção mecânica do mesmo e proteção do circuito elétrico.

O termistor encontra-se ligado ao circuito da ponte de Wheatstone e esta a um registrador potenciométrico; sendo a ponte marca Leeds & Northrup modelo 4760, cuja tensão de alimentação é fornecida por uma pilha de mercúrio de 1,35 V. O registrador potenciométrico é da marca "Servogor S", cuja sensibilidade varia de 100 V até 0,5 mV. Impedância de entrada na faixa usada é de $0,5\text{ M}\Omega$, usamos uma velocidade nominal do papel de 10 mm/min, sendo que o papel possui uma escala arbitrária de 100 divisões.

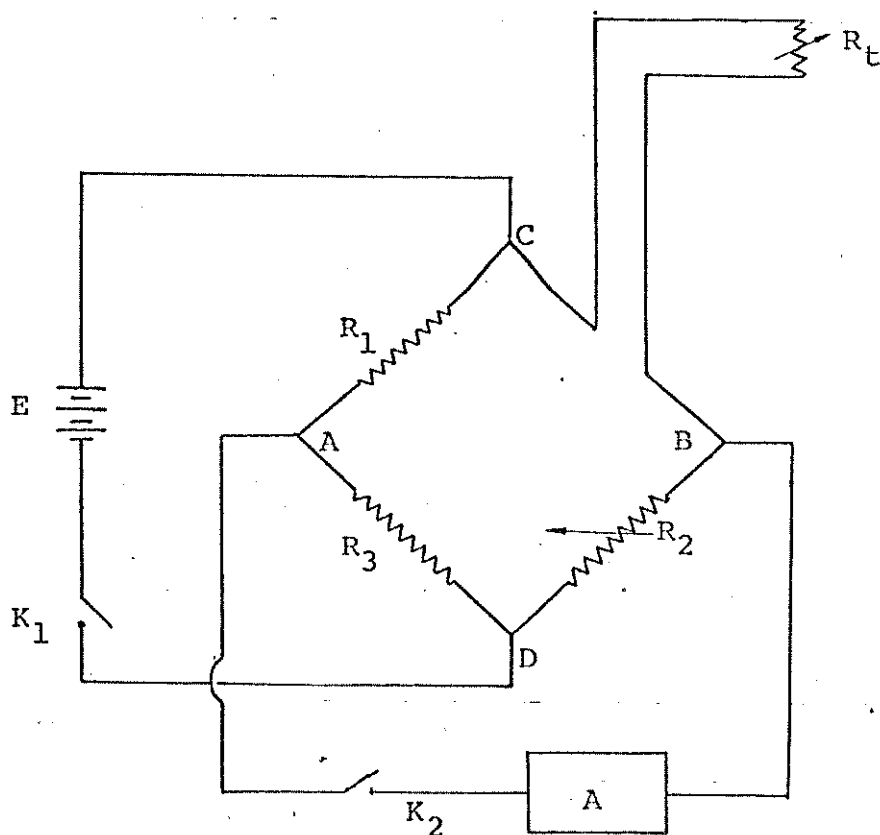
III.1 - SISTEMA PARA MEDIDA DA VARIAÇÃO DE TEMPERATURA

Fazem parte do sistema, o termistor, montado em uma ponte de Wheatstone e o registrador potenciométrico. Já sabemos que a resistência do termistor não varia linearmente com a temperatura, porém, como veremos adiante, interessa verificar a resposta de todo o sistema.

Quanto a estabilidade do termistor, Robertson e colaboradores⁽¹⁵⁶⁾ compararam o mesmo a um termômetro de platina e concluíram que os termistores são altamente dignos de confiança para medidas de temperatura absolutas pelo menos até $\pm 0,01^{\circ}\text{C}$, por um período de vários meses. Ainda observa-se que a notável estabilidade encontrada através de um banho com temperatura constante, $\pm 0,001^{\circ}\text{C}$ /semana, indica que o termistor é um meio seguro de medida de temperatura.

O esquema do circuito, termistor montado na ponte de Wheatstone e registrador potenciométrico é mostrado na figura 7.

Figura 7 : Esquema do circuito-termistor montado na ponte de Wheatstone e registrador.



- R_1 e R_3 : Resistências fixas
- R_2 : Resistência variável
- R_t : Resistência do termistor
- E : Pilha de mercúrio
- K_1 e K_2 : Chaves de contato
- A : Registrador potenciométrico

III.2 - LINEARIDADE DO SISTEMA: ANÁLISE DO CIRCUITO

Nas titulações termométricas é interessante que haja uma linearidade entre a variação de temperatura e o deslocamento da pena do registrador, a fim de que o sistema tenha a mesma sensibilidade durante toda a titulação. Apesar da resistência do termistor não variar linearmente com a temperatura, o mesmo montado numa ponte de Wheatstone com um detector de alta impedância de entrada, irá se comportar linearmente num certo intervalo de temperatura. É o que procuraremos demonstrar através de uma análise do circuito e depois experimentalmente.

Num circuito tipo ponte de Wheatstone, podemos relacionar todas correntes e tensões aplicando as leis de Kirchoff.

Do sistema de equações obtido, podemos ter uma expressão para E_v , que é a diferença de potencial entre os pontos A e B (figura 7).

$$E_v = \frac{E R_v (R_3 R_T - R_1 R_2)}{(R_1 + R_T) [R_v (R_3 + R_2) + R_3 R_2] + (R_3 + R_2) R_T R_1} \quad (9)$$

Onde:

E = f.e.m. da pilha de mercúrio

R_v = Impedância de entrada do registrador

R_1, R_2 e R_3 = resistências da ponte de Wheatstone

R_t = Resistência do termistor

Sendo que $R_3 = R_1 = R = 2.200\Omega$, e no balanceamento, numa temperatura de $\simeq 298$ K, $R_t = R_2 = R = 2.200\Omega$

Portanto, ligeiramente fora do equilíbrio, escrevendo $R_t = R + \Delta R$, expandindo-se em série em função de ΔR e ignorando os termos com expoentes acima de dois, teremos:

$$E_v = \frac{E R_v \Delta R}{4 R (R + R_v)} \left[1 - \frac{\Delta R (3 R + 2 R_v)}{4 R (R + R_v)} \right] \quad (10)$$

Substituindo na equação acima os valores conhecidos de E , R e R_v , temos:

$$E_v \simeq \Delta R \times 1,5 \times 10^{-4} \left[1 - \frac{R}{4,4 \times 10^4} \right] \quad (11)$$

O termo dentro do colchete nos dá o desvio da linearidade em relação à $E_v = K \Delta R$ (sendo K uma constante de proporcionalidade). O desvio é de 0,023% para cada 1Ω de variação na resistência, portanto o erro devido ao desvio é negligenciável.

III.3 - LINEARIDADE DO SISTEMA: VERIFICAÇÃO EXPERIMENTAL

Foram feitas duas verificações da linearidade do sistema: no 1º caso mediu-se a variação da resistência do termistor em função da temperatura, sempre com a ponte em equilíbrio e no 2º caso, manteve-se os valores das resistências constantes e mediu-se a deflexão do registrador com a variação de temperatura (ponte não equilibrada).

O termistor foi colocado em um termostato, no qual havia um termômetro comum, de mercúrio, que com a ajuda de uma lupa era possível de se ler até 0,05°C e um termômetro Beckman, que com uma lupa era possível de se ler até 0,005°C. Durante as medidas desligávamos a resistência de aquecimento e a bomba de circulação de água para resfriamento, mas o agitador continuava ligado. Como o termostato estava montado em uma cuba de "Isopor" a temperatura mantinha-se estável por vários minutos e evitava-se as flutuações registradas pelo termistor com o liga-desliga da resistência (um pulso dava uma flutuação de 0,01°C).

Medimos inicialmente a resistência da termistor a várias temperaturas, estando a ponte praticamente em equilíbrio, a deflexão máxima do registrador foi de 4 unidades, o que corresponde a 0,08 mV ou menos de 1Ω na ponte. Os resultados estão na tabela 4 e gráfico 8.

A seguir medimos a deflexão do registrador a várias temperaturas, mantendo-se todos os valores de resistência da ponte constantes. A temperatura inicial foi de $25,00 \pm 0,03$ °C e a resistência do termistor de $2.208 \pm 1\Omega$. Obtivemos os dados apresentados na tabela 5 e gráfico 9.

Como pode-se verificar pelos gráficos, obtivemos uma boa linearidade entre as medidas feitas, (deflexão ou valor da resistência).

Tabela 4 : Resistência do Termistor em função da Temperatura

Temperatura do termostato (°C)	Resistência do termistor (Ω)	Deflexão no registrador (*)
24,00 $\pm$ 0,03	2071 $\pm$ 1	4
25,00 "	2015 "	2
26,00 "	1961 "	3
26,50 "	1934 "	3

(*) A escala do registrado está dividida em 100 partes para um fundo de escala de 2mv.

Tabela 5 : Deflexões do registrador em função da temperatura
(Valores de resistência da ponte constante)

Leitura no termô- metro Beckmann (°C)	Deflexão no registrador (*)
4,245 $\pm$ 0,003	7,0
4,280 "	17,0
4,310 "	26,0
4,345 "	36,5
4,380 "	47,0
4,415 "	56,5
4,450 "	68,0
4,480 "	76,0
4,520 "	88,0
5,550 "	97,0

(*) A escala do registrador está dividida em 100 partes, para um fundo de escala de 2 mv.

Figura 8. Gráfico: Resistência do termistor em função da temperatura

(Os números entre parêntesis são os valores da deflexão do registrador)

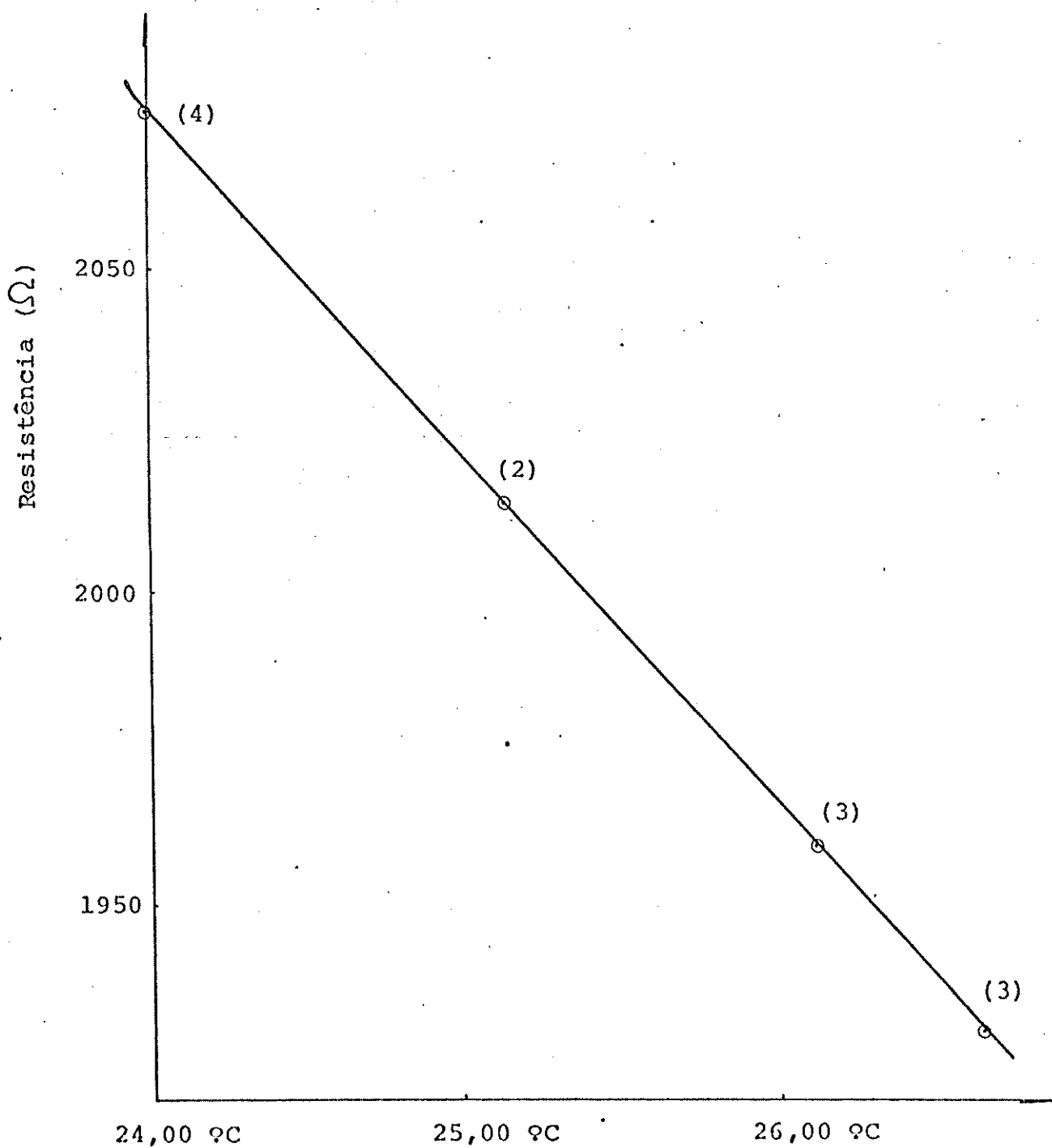
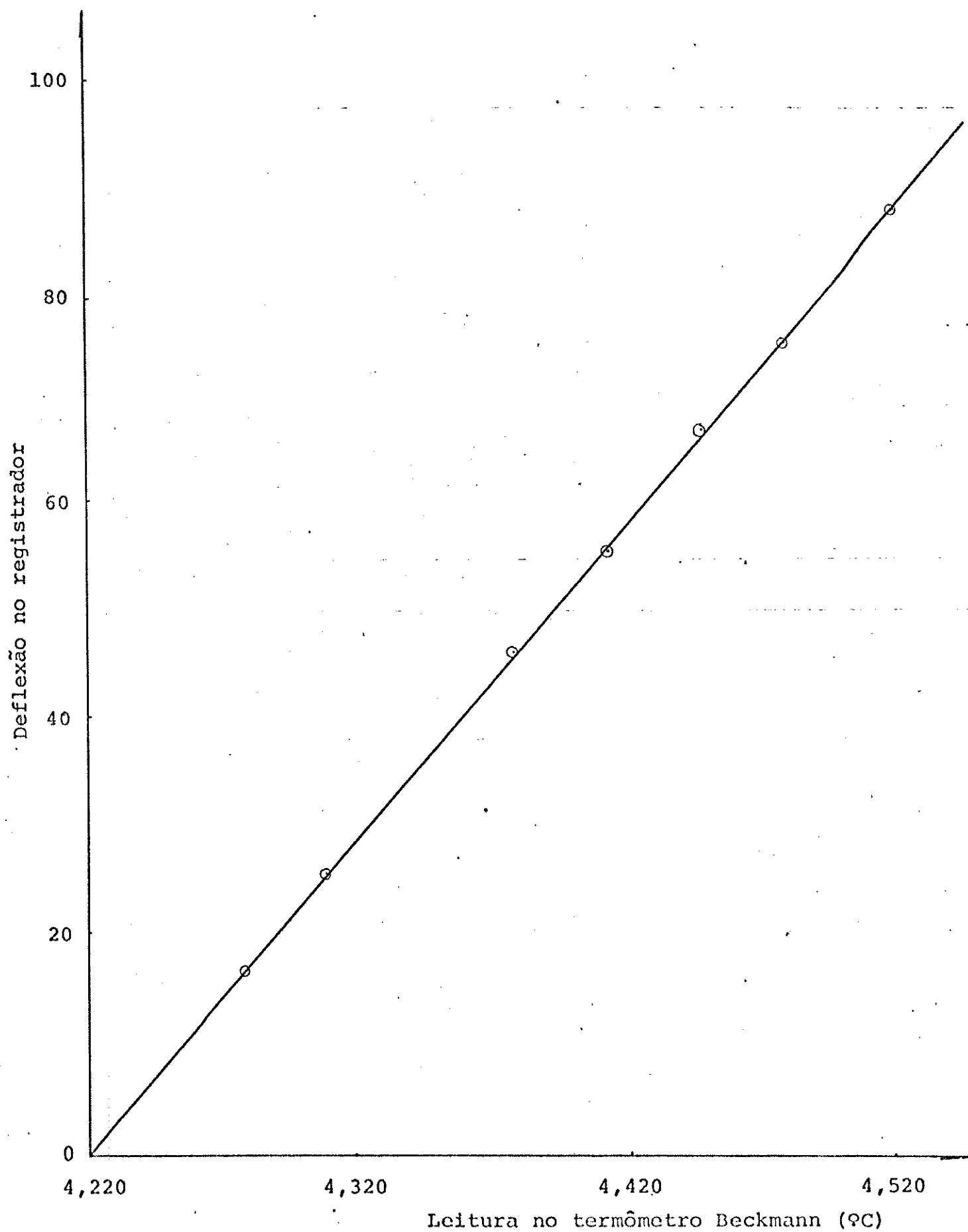


Figura 9. Gráfico: Deflexão do registrador em função da temperatura
(Valores de resistência da ponte constantes)



III.4- CALIBRAÇÃO DA SERINGA COM VAZÃO CONSTANTE

O aparelho "Siringe Pump Model 351 da Sage Instruments" no qual foi conectado uma seringa de vidro de 10 ml de capacidade, marca "omega", permite que se trabalhe em dezenove vazões nominais diferentes, de 0,15 ml/min a 60 ml/min.

A calibração das vazões foi feita através de método gráfico, repetindo-se a operação de duas a três vezes, e tomando-se geralmente de dez a vinte pontos para cada gráfico. Ligado à ponta da seringa está um tubo de polietileno de 1 mm diâmetro.

Foram também calibradas outras seringas de 10 ml, além da de marca "omega", como por exemplo a seringa "B-D Plastipak" e a seringa "Becton". A seringa "Plastipak" apresenta o inconveniente de fixar bolhas de ar em suas paredes internas. Os resultados são apresentados na tabela 6.

Tabela 6: Resultado da Calibração das vazões das seringas.

Marca da seringa 10 ml	Vazão Nominal ml/min	Vazão encontrada ml/min
Omega	0,15	0,164 - 0,164 - 0,164
	0,6	0,67 - 0,67 - 0,66
	2	2,22 - 2,22 - 2,22
Becton, Dickinson	0,6	0,64 - 0,64 - 0,64
	2	2,12 - 2,14 - 2,14
B-D plastipak	0,3	0,30 - 0,30
	0,6	0,61 - 0,61
	1,0	1,00 - 0,98 - 0,98
	2	2,03 - 2,02 - 2,00
	4	4,00 - 3,93 - 4,00
	6	6,01 - 6,00 - 6,00
	8	7,96 - 8,00 - 8,00
	15	14,7 - 14,5 - 14,8

Nestas calibrações tivemos apenas o objetivo de observar o comportamento do adicionador de titulante e das diversas seringas, por esta razão alguns resultados não apresentam o número de algarismos significativos necessários para se usar nas titulações. Após escolher a seringa marca Omega e 0,15 ml/min como a vazão nominal mais adequada fizemos uma calibração mais rigorosa que iremos discutir posteriormente.

IV - TITULAÇÃO TERMOMÉTRICA DE AZOTETO

IV.1- INTRODUÇÃO

Como vimos anteriormente titulações de ácidos muito fracos com bases fortes que não podiam ser feitas potencio-metricamente podiam ser feitas pela titulação termométrica. O mesmo raciocínio é válido quanto a titulação de bases muito fracas com ácido forte.

Isso é possível desde que as variações de entalpia e energia livre sejam suficientes para obtermos termogramas favoráveis para a detecção do ponto final da titulação.

Essas considerações são válidas quando consi -

deramos a titulação termométrica sendo realizada da maneira convencional.

Dessa maneira não é possível titular a base Ac^- com ácido forte porque a variação de entalpia durante a reação é muito pequena.



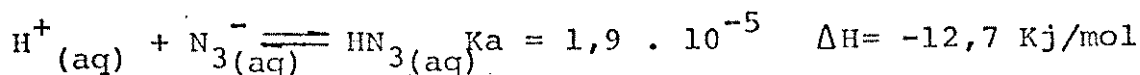
Entretanto em casos como esse é possível se valer de um artifício que corresponde a utilização do "indicador termoquímico". De modo que é possível titular termometricamente Ac^- com ácido forte utilizando o íon sulfato como indicador termoquímico.

A reação:



é endotérmica e só ocorre após a reação com Ac^- . De modo que embora a curva do termograma seja paralela ao eixo das abcissas durante a reação com Ac^- ela apresentará um coeficiente angular negativo após o término da mesma. Pela intersecção dessas retas é possível detectar o ponto final da reação.

O íon azoteto por outro lado é uma base fraca cuja constante de dissociação é muito próxima da do acetato. Entretanto a variação de entalpia envolvida na formação do ácido azotídrico a partir de seus íons em solução aquosa é relativamente grande.



Pelo valor de ΔH da reação representada acima vê-se que a titulação de azoteto com ácido forte é possível, mesmo sem a utilização de indicador termoquímico. Vide figuras 10, 11, 12 e 13. Entretanto nós resolvemos utilizar um indicador termoquímico, no nosso caso o próprio íon sulfato, com a finalidade de melhorar a detecção do ponto final e portanto a exatidão do método. Vide figuras 14, 15, 16 e 17.

Fizemos inicialmente algumas experiências preliminares envolvendo a titulação de solução de azoteto de sódio com ácido clorídrico para encontrar as condições experimentais mais favoráveis de trabalho. No que se refere ao sistema químico, teríamos que variar as concentrações da solução titulada e a da solução

titulante. No que se refere ao sistema de medida teríamos que encontrar as melhores condições de trabalho quanto a sensibilidade do registrador, velocidade do papel no registrador e vazão da seringa.

IV.2 - CONDIÇÕES DO MÉTODO

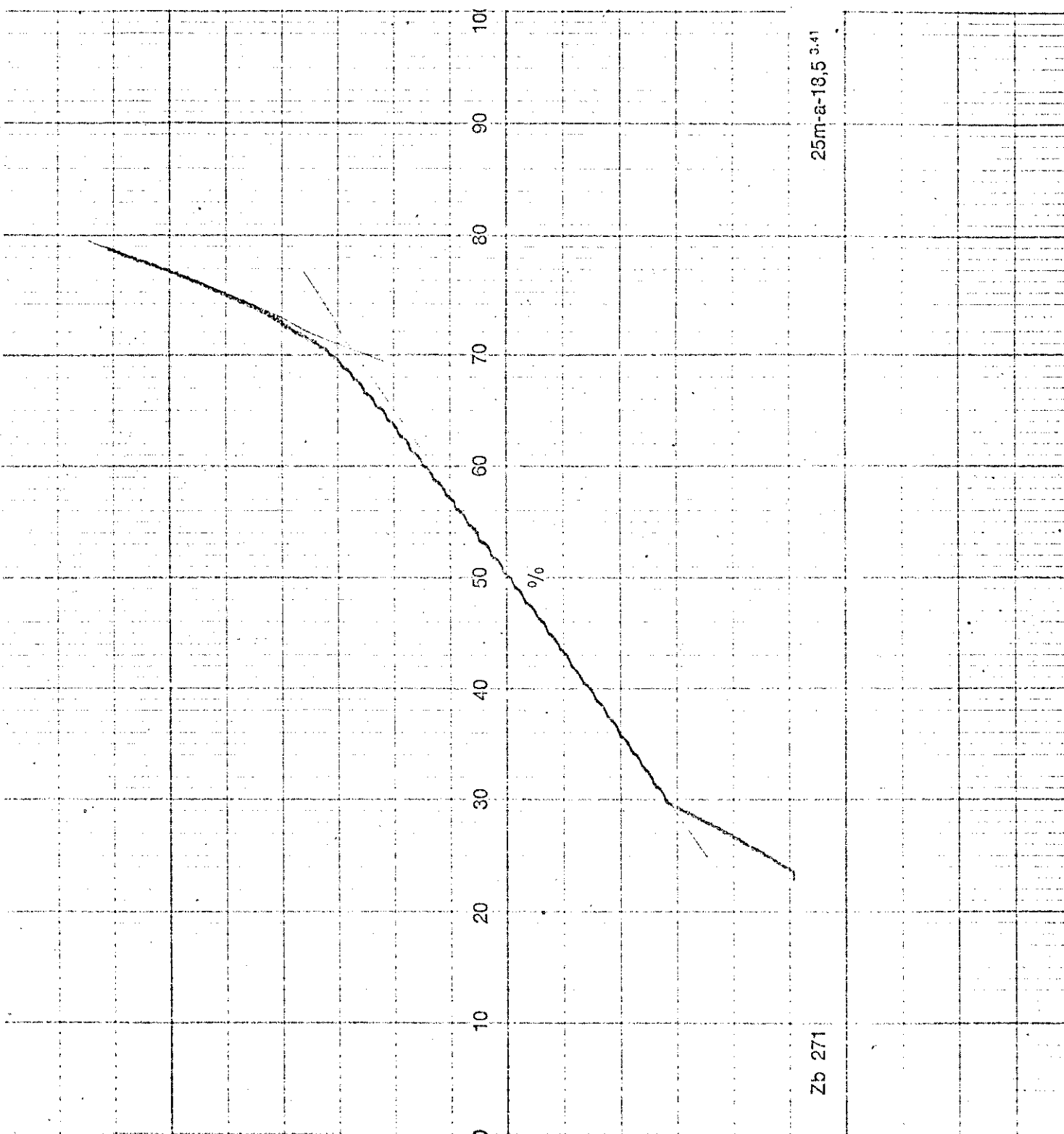
Quando falamos em condições do método nos referimos as condições mais favoráveis de trabalho com a utilização do nosso sistema.

IV.2.1 VERIFICAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO MÍNIMA DE AZOTETO POSSÍVEL DE SER DETERMINADA COM A APARELHAGEM UTILIZADA

Observamos inicialmente que o volume da solução que deve estar presente no frasco de titulação é de cerca de 70 ml. Deste modo para encontrar a faixa de concentração mais favorável para aplicação do método variamos a quantidade de azoteto presente.

Na realização da experiência pipetávamos volumes conhecidos de solução 0,1000 M de NaN_3 no frasco de titulação, que por sua vez era diluída a cerca de 70 ml.

Figura 10. Termograma da titulação de 10,00 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M.



Velocidade nominal do papel: 1,0 cm/min

Sensibilidade: 1,0 mV

Vazão nominal da seringa: 0,15 ml/min

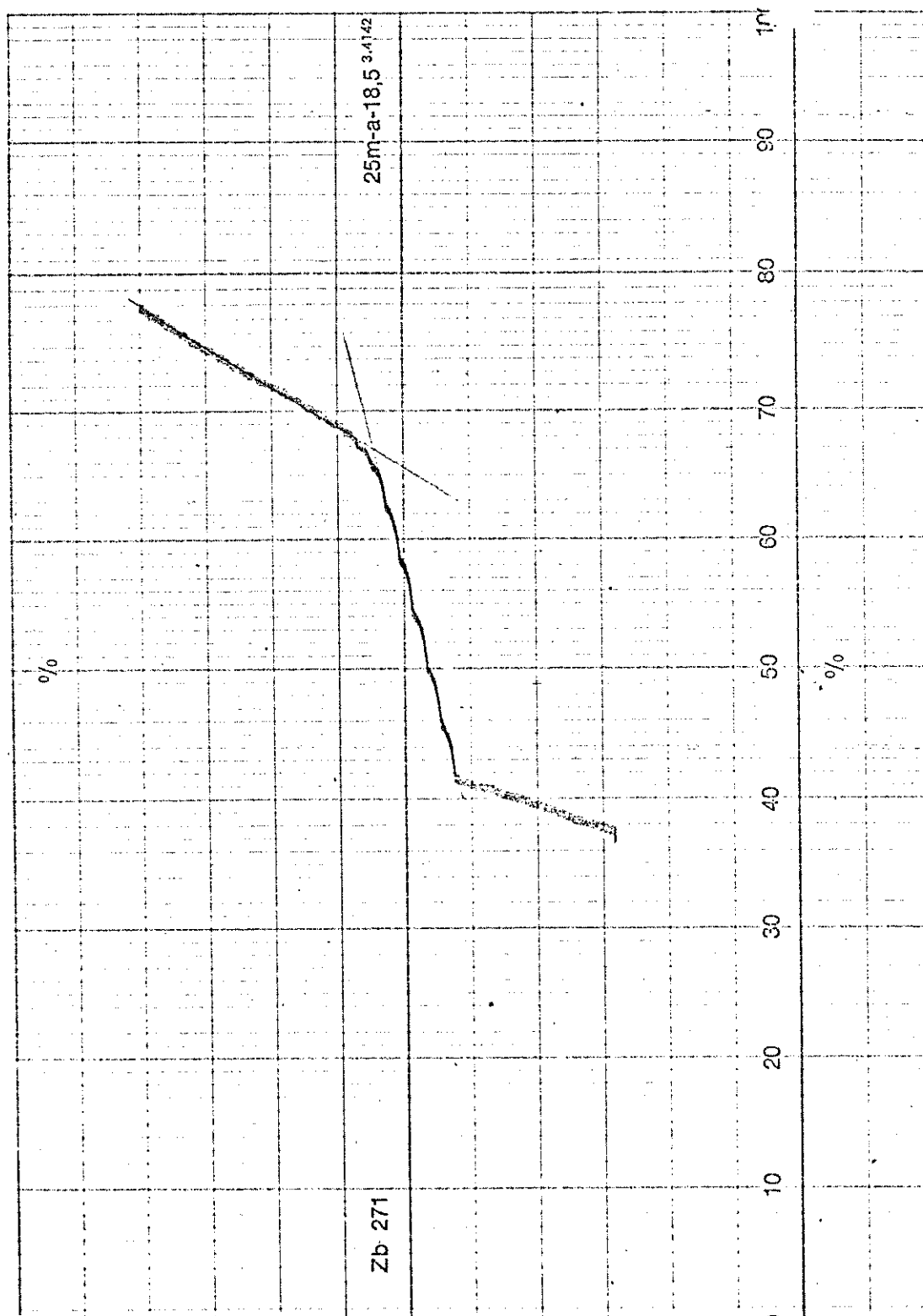
Volume final do frasco de titulado é de cerca de 70 ml, sem indicador termoquímico.

Figura 11: Termograma da titulação de 5 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M.



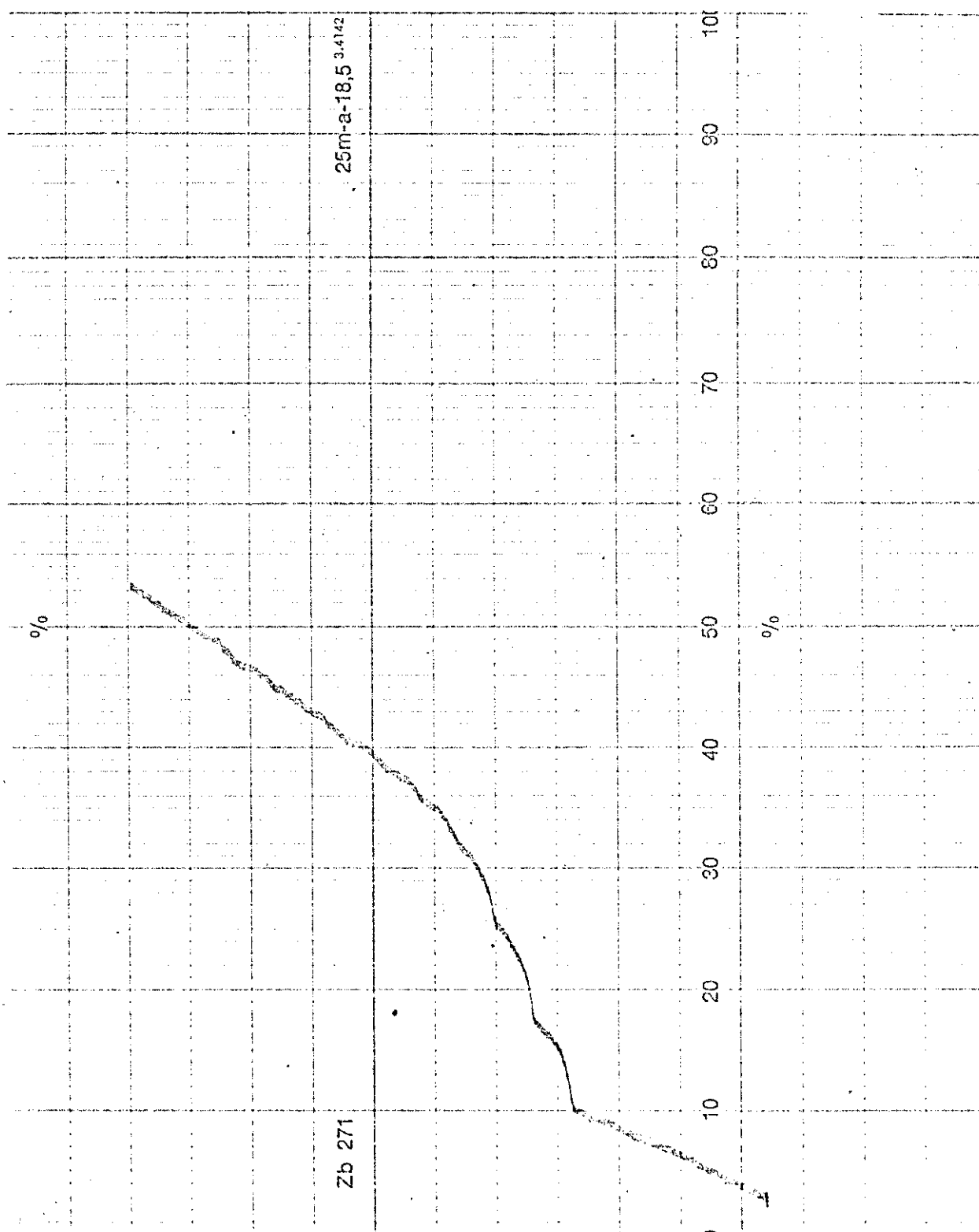
Sem indicador termoquímico.

Figura 12. Termograma da titulação de 2 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M



Sem indicador termoquímico.

Figura 13. Termograma da titulação de 1 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M



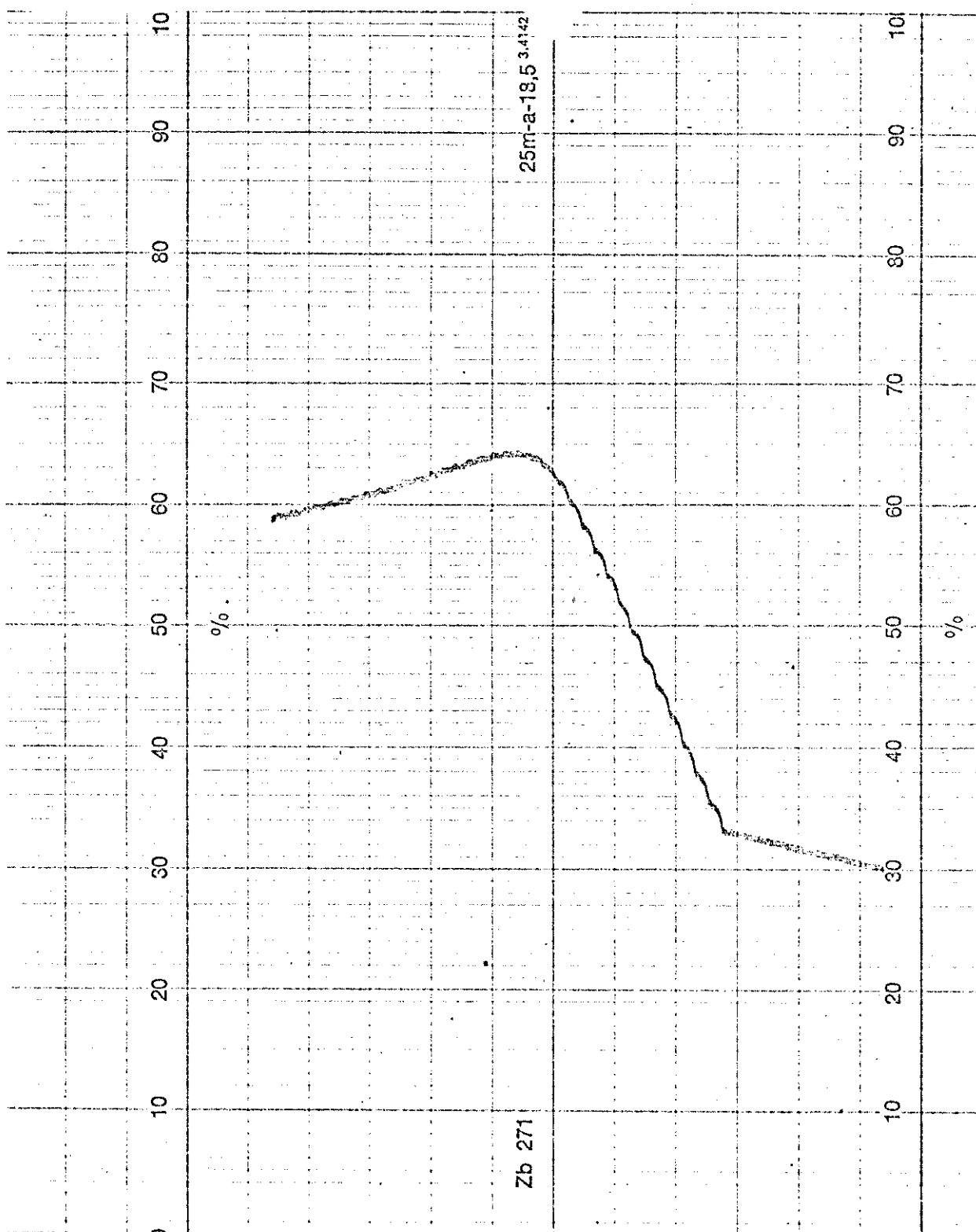
Sem indicador termquímico.

Figura 14. Termograma da titulação de 10 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M



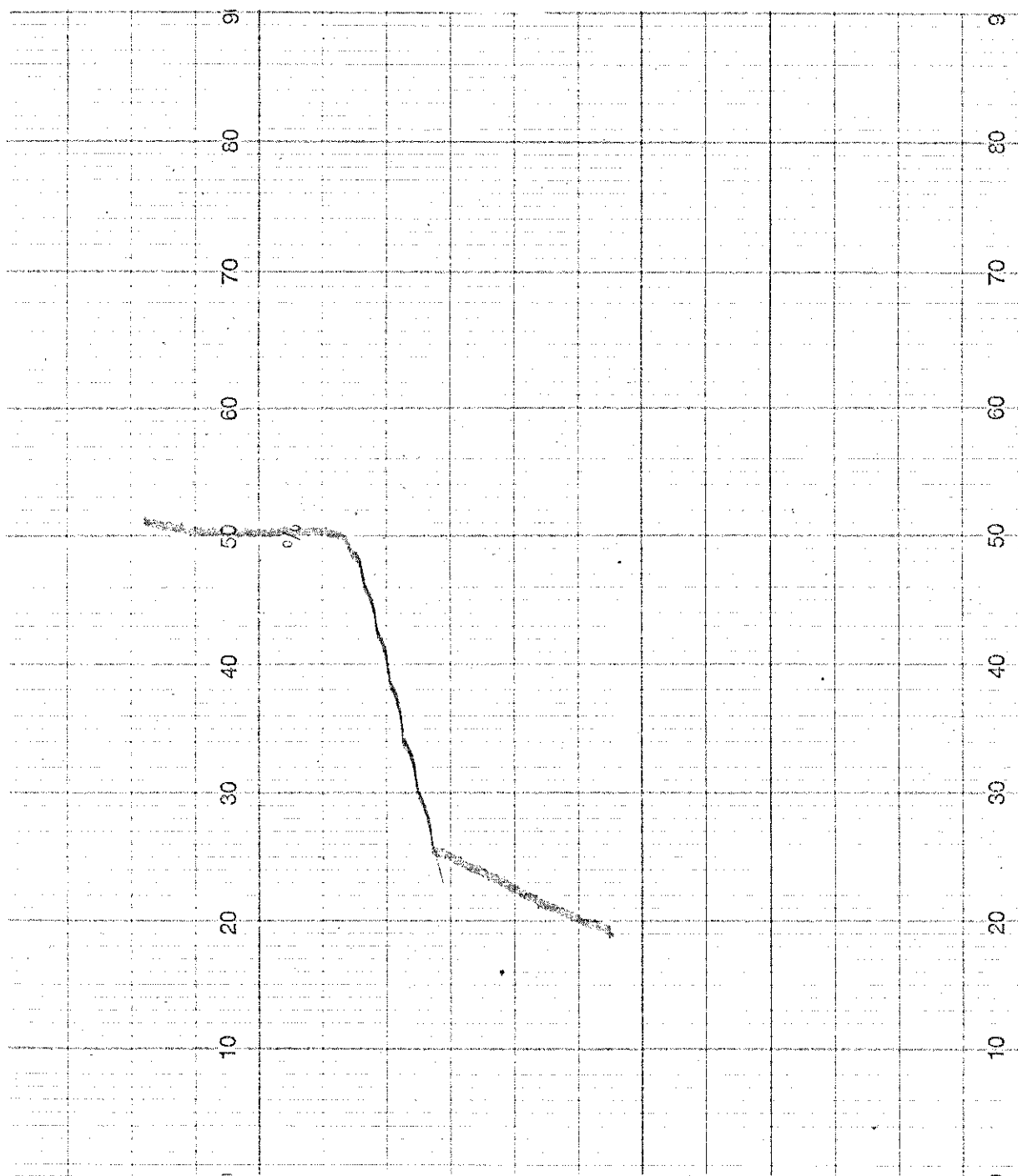
Com indicador termoquímico.

Figura 15. Termograma da titulação de 5 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M



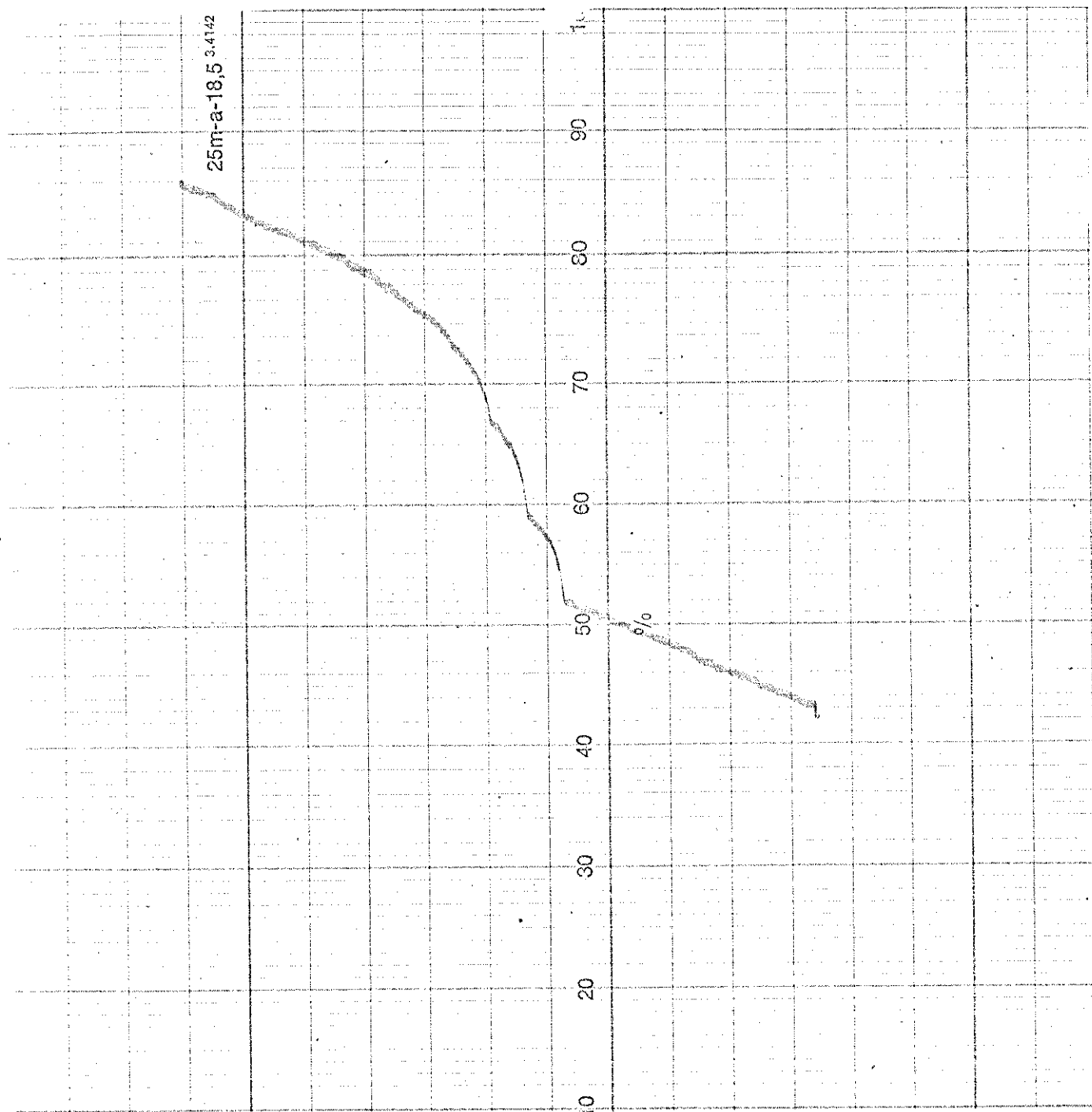
Com indicador termoquímico.

Figura 16. Termograma da titulação de 2 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M



Com indicador termoquímico.

Figura 17. Termograma da titulação de 1 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M



Com indicador termoquímico.

Levando em conta algumas experiências preliminares vimos que uma concentração de titulante de 0,5 a 1,0 M é adequada para nosso estudo. Utilizamos solução 1,009 M de HCl como titulante neste estudo.

Em todas titulações utilizamos uma concentração de indicador termoquímico, cerca de três vezes a concentração do titulado. Utilizamos os seguintes volumes de solução 0,1 M de NaN_3 : 10, 5, 2 e 1 ml. As concentrações aproximadas de titulado resultante no frasco de titulação são mostrados na tabela.

Tabela 7: Concentração mínima de azoteto possível de ser detectada.

Volume de solução 0,1 M de NaN_3 (ml)	Concentração de azoteto no frasco de titulação (M)
10	$1,4 \cdot 10^{-2}$
5	$7,1 \cdot 10^{-3}$
2	$2,8 \cdot 10^{-3}$
1	$1,4 \cdot 10^{-3}$

Os termogramas obtidos nessas titulações são mostrados nas figuras 14, 15, 16 e 17 respectivamente.

Na titulação de 10 ml de titulado, usamos uma sensibilidade no registrador de 1 mV. Entretanto na titulação de 5 ml de titulado devido ao efeito térmico menor, tivemos que aumentar a sensibilidade do registrador para 0,5 mV, obtendo-se bons termogramas como pode ser visto na figura 15.

Na titulação de 2 ml de solução de azoteto, passamos a trabalhar no registrador com uma sensibilidade de 0,25mV, sensibilidade já bastante alta, provocando uma maior largura no traço do termograma devido ao ruído do registrador. Neste caso tivemos também que diminuir a concentração do titulante para obtermos um bom termograma. Um termograma obtido desta maneira é mostrado na figura 16.

Para o volume de 1 ml de titulado fomos obrigados a trabalhar na sensibilidade máxima do registrador, obtendo termogramas com traços mais largos devido ao problema já citado acima. Como o volume do titulante usado fosse muito pequeno, aumen-

tamos a velocidade do papel para 30 cm/min. Assim conseguimos o termograma mostrado na figura 17.

Portanto, com essa aparelhagem, podemos determinar a concentração mínima de azoteto correspondente a $1,4 \cdot 10^{-3} M$, com o nosso sistema de medidas.

IV.2.2 - ESTUDO DA PRECISÃO DA VAZÃO DA SERINGA

No capítulo III fizemos um estudo da vazão da seringa em intervalos de tempo diferentes de vazão.

O conhecimento da vazão é importante uma vez que a concentração de azoteto a partir dos dados de uma titulação é calculado a partir da conhecida equação:

$$N_{N_3}^- = \frac{V_{HCl} \cdot N_{HCl}}{V_{N_3}^-} \quad (12)$$

É óbvio que os erros sistemáticos ou indeterminados envolvidos na determinação do volume do ácido vão afetar o valor da normalidade de azoteto calculada.

É possível observar pelas tabelas 8 e 9 que a vazão real da seringa varia com o intervalo de tempo. Isso é devido a um erro sistemático proveniente do operador e que afeta de maneira diferente o valor da vazão da seringa determinada a partir de intervalos de tempo diferentes. Em outras palavras um erro absoluto constante irá resultar erros relativos que dependerão do valor do intervalo de tempo considerado.

Como o estudo que vamos descrever a seguir, trata-se do estudo da exatidão e da precisão do método e os tempos gastos na titulação são respectivamente cerca de 6 a 2 minutos, fizemos um estudo da vazão do método nestes intervalos de tempo.

Desta maneira, além de determinar as vazões reais para estes intervalos de tempos podemos também determinar a precisão destas medidas. A precisão de uma medida é expressa no nosso caso através do desvio padrão. É importante conhecer o desvio padrão do valor da vazão pois pela utilização da equação que trata da propagação dos erros, podemos calcular qual será a precisão possível de se esperar pela aplicação do método.

Isto é particularmente importante porque se consideramos o cálculo da concentração de azoteto o valor da vazão constitui o "elo mais fraco da corrente". Em outras palavras, se considerarmos o cálculo da concentração através da equação (12), o fator V_{HCl} que por sua vez depende da vazão é o fator menos preciso.

Os resultados obtidos no estudo da vazão da seringa para os tempos de 6 a 2 minutos são mostrados nas tabelas 8 e 9.

Tabela 8: Estudo da precisão da vazão real da seringa, para um tempo de 6,00 minutos de escoamento. $T = 23,0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Amostra	massa (g)	volume (ml)	vazão (ml/min)
1	0,9807	0,9832	0,1639
2	0,9833	0,9858	0,1643
3	0,9836	0,9861	0,1644
4	0,9891	0,9916	0,1653
5	0,9805	0,9830	0,1638
6	0,9804	0,9829	0,1638
7	0,9841	0,9866	0,1644
8	0,9809	0,9834	0,1639
9	0,9754	0,9778	0,1630
10	0,9880	0,9905	0,1651

Vazão média: 0,1642 ml/min

$S = 0,0007$

$S \text{ rel.} = 0,4\%$

Tabela 9: Estudo da precisão da vazão real da seringa, para um tempo de 2,00 minutos de escoamento. $T = 23,0\text{ }^{\circ}\text{C}$

Amostra	massa (g)	volume (ml)	vazão (ml/min)
1	0,3206	0,3214	0,1607
2	0,3185	0,3193	0,1597
3	0,3253	0,3261	0,1631
4	0,3220	0,3228	0,1614
5	0,3207	0,3215	0,1608
6	0,3199	0,3207	0,1604
7	0,3256	0,3264	0,1632
8	0,3216	0,3224	0,1612
9	0,3187	0,3195	0,1598
10	0,3203	0,3211	0,1606

Vazão média: 0,1611 ml/min

$S = 0,0012$

$S \text{ rel.} = 0,7\%$

IV.3 - DETERMINAÇÃO DA RELAÇÃO
VAZÃO/VELOCIDADE DO PAPEL ATRAVÉS DE UMA TITU-
LAÇÃO.

Quando fazemos uma titulação com o nosso sistema estamos evidentemente interessados em calcular o volume do titulante, o que é feito através da equação:

$$\text{Volume} = \text{vazão} \times \text{tempo} \quad (13)$$

Na prática entretanto nós não medimos o tempo em cada titulação, mas a distância percorrida pelo papel entre o início e o fim da titulação. Evidentemente o tempo pode ser calculado a partir da distância percorrida pelo papel do registrador desde que se conheça com a precisão adequada a velocidade do papel através da equação:

$$\text{tempo} = \frac{\text{distância}}{\text{velocidade do papel}} \quad (14)$$

Substituindo a equação 14 em 13 temos:

$$\text{Volume} = \frac{\text{vazão}}{\text{velocidade do papel}} \times \text{distância} \quad (15)$$

Pela equação 15 vê-se que é muito conveniente determinar o valor da relação vazão/velocidade do papel para calcular o volume do titulante.

Essa relação foi determinada na prática através da titulação de uma solução de NaOH com título conhecido com uma solução de HCl de título conhecido. Então o volume do titulante gasto na titulação pode ser calculado.

Conhecendo-se o volume do titulante gasto e medindo-se a distância no papel, a relação vazão/velocidade do papel pode ser calculada através da equação:

$$\frac{\text{vazão}}{\text{Velocidade do papel}} = \frac{\text{Volume}}{\text{distância}} \quad (16)$$

Os resultados destas determinações são mostrados na tabela 10.

Tabela 10. Determinação da relação vazão/velocidade do papel.

Volume de NaOH = 10,00 ml

Normalidade do NaOH = 0,0999 N

Normalidade do HCl = 1,009 N

Velocidade nominal do papel = 1,0 cm/min

Vazão nominal da seringa = 0,15 ml/min

Amostra	Comprimento do papel (cm)
1	6,01
2	6,02
3	6,01
4	6,02
	6,015

Volume de HCl no ponto de equivalência = 0,990 ml

Relação vazão/velocidade papel = $\frac{0,990}{6,015} = 0,1646$ ml/cm

Volume de NaOH = 2,00 ml

Normalidade do NaOH = 0,0999 N

Normalidade do HCl = 0,5045 N

Velocidade nominal do papel = 1,0 cm/min

Vazão nominal da seringa = 0,15 ml/min

Amostra	Comprimento do papel (cm)
1	2,44
2	2,42
3	2,43
4	2,43
	2,430

Volume de HCl no ponto de equivalência = 0,3960 ml

razão vazão/velocidade do papel = $\frac{0,397}{2,430} = 0,1630$ ml/cm

As calibrações foram feitas para tempos de titulação respectivamente de 6 e 2 minutos. Esses intervalos de tempo correspondem aos tempos de titulação usados no estudo da exatidão e precisão do método.

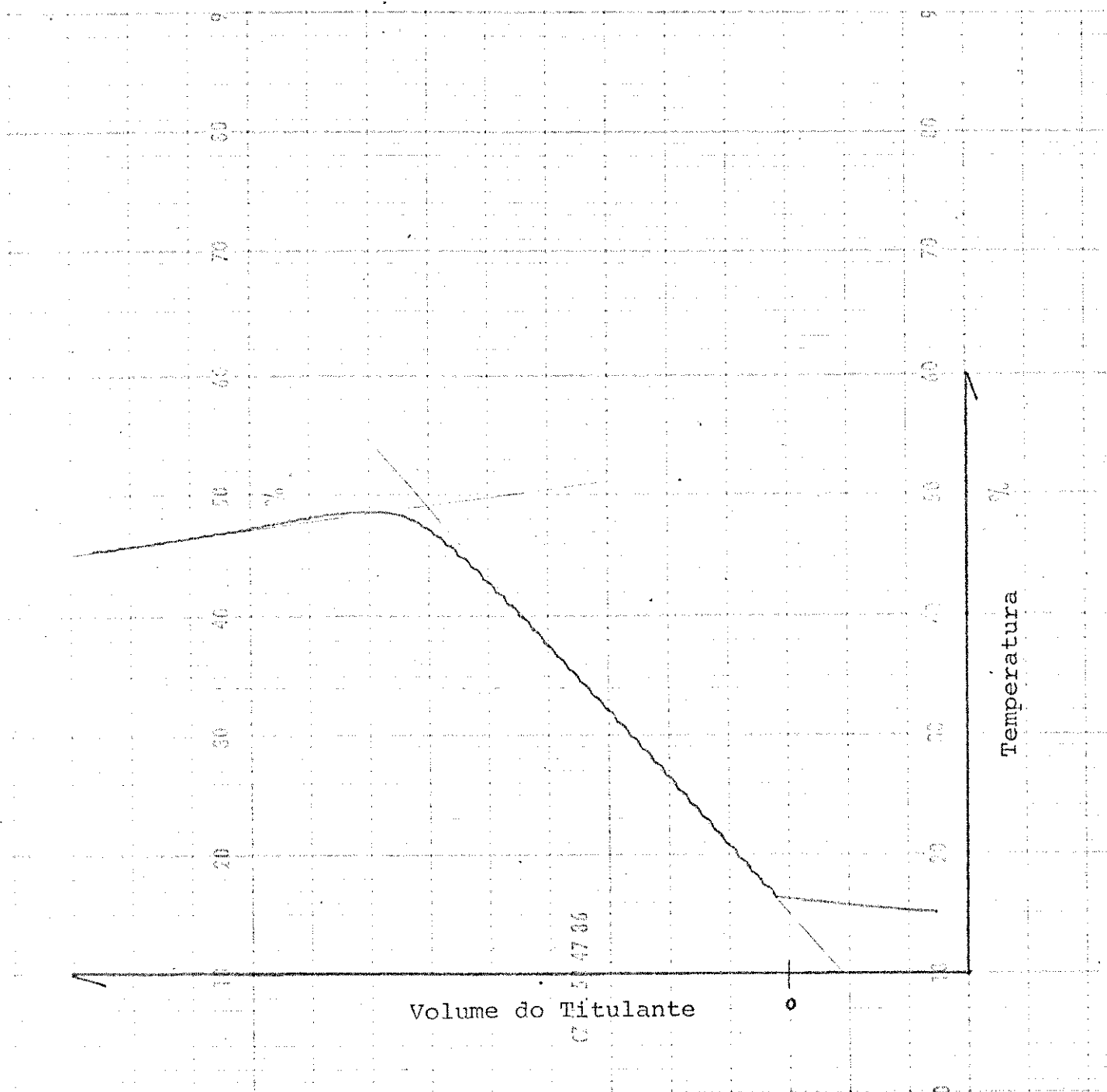
IV.4 - ESTUDO DA EXATIDÃO E PRECISÃO DO MÉTODO

Para o estudo da exatidão e precisão do método foram utilizados 10,00 e 2,00 ml de solução de NaN_3 0,1000 M respectivamente. Foram feitas vinte determinações para cada concentração de NaN_3 .

Para o caso da titulação de 10,00 ml de titulado procedeu-se da maneira que descrevemos a seguir: tomou-se 10,00 ml de uma solução 0,1000 M de azoteto com o auxílio de uma pipeta e transferiu-se para o frasco de titulação. Adicionou-se ao frasco, 30 ml de indicador termoquímico Na_2SO_4 0,1 M e 30 ml de água destilada. Na homogeneização térmica da solução utilizou-se agitador magnético. Usou-se como titulante HCl padronizado 1,009 M. Após a espera de alguns minutos para que a solução atingisse o equilíbrio térmico, iniciou-se a titulação termométrica nas seguintes condições: Velocidade do papel 10 cm/min, vazão nominal da seringa 0,15 ml/min e sensibilidade do registrador 1,0mV. Os termogramas obtidos são mostrados nas figuras 18 e 19.

Para o caso da titulação de 2,00 ml de solução de titulado procedeu-se da maneira que descrevemos a seguir: Tomou-se 2,00 ml de uma solução 0,1000 M de azoteto de sódio com o auxílio de uma pipeta e transferiu-se para o frasco de titulação, o qual durante a titulação permanece no interior do frasco de Dewar. Em seguida adicionamos ao frasco 6 ml de indicador termoquímico, Na_2SO_4 0,1 M e 62 ml de água destilada. A agitação da solução foi feita através de agitador magnético. Utilizou-se como titulante HCl padronizado 0,5045 M. Esperou-se alguns minutos para que a solução atingisse o equilíbrio térmico e iniciamos a titulação termométrica nas seguintes condições: Velocidade do papel 1,0 cm/min, vazão nominal da seringa 0,15 ml/min e sensibilidade do registrador 0,25 mV. Os termogramas obtidos são mostrados nas figuras 20 e 21.

Figura 18. Termograma da titulação de 10 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M.



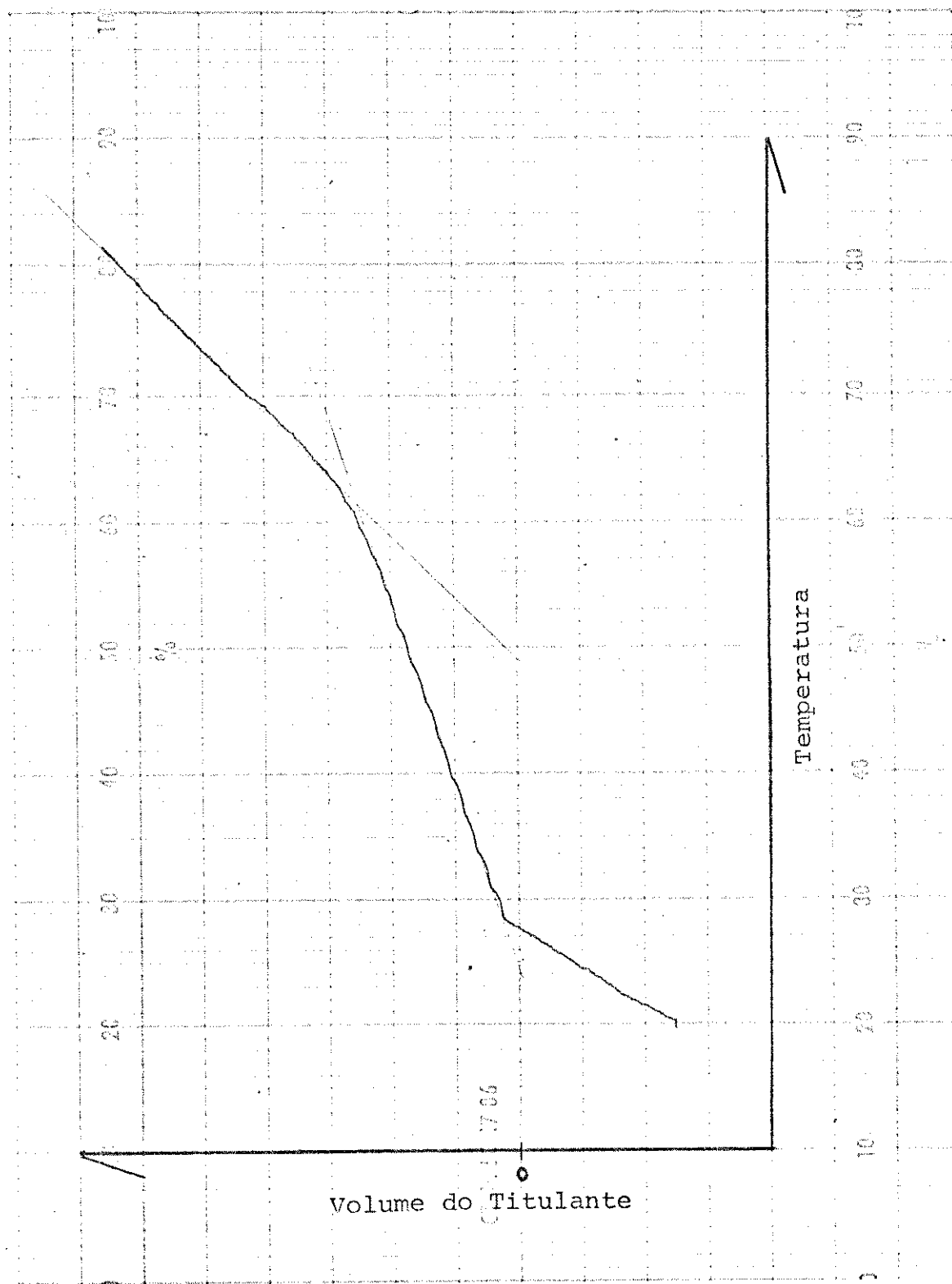
Velocidade nominal do papel 1,0 cm/min

Sensibilidade: 1,0 mV

Vazão nominal seringa: 0,15 ml/min

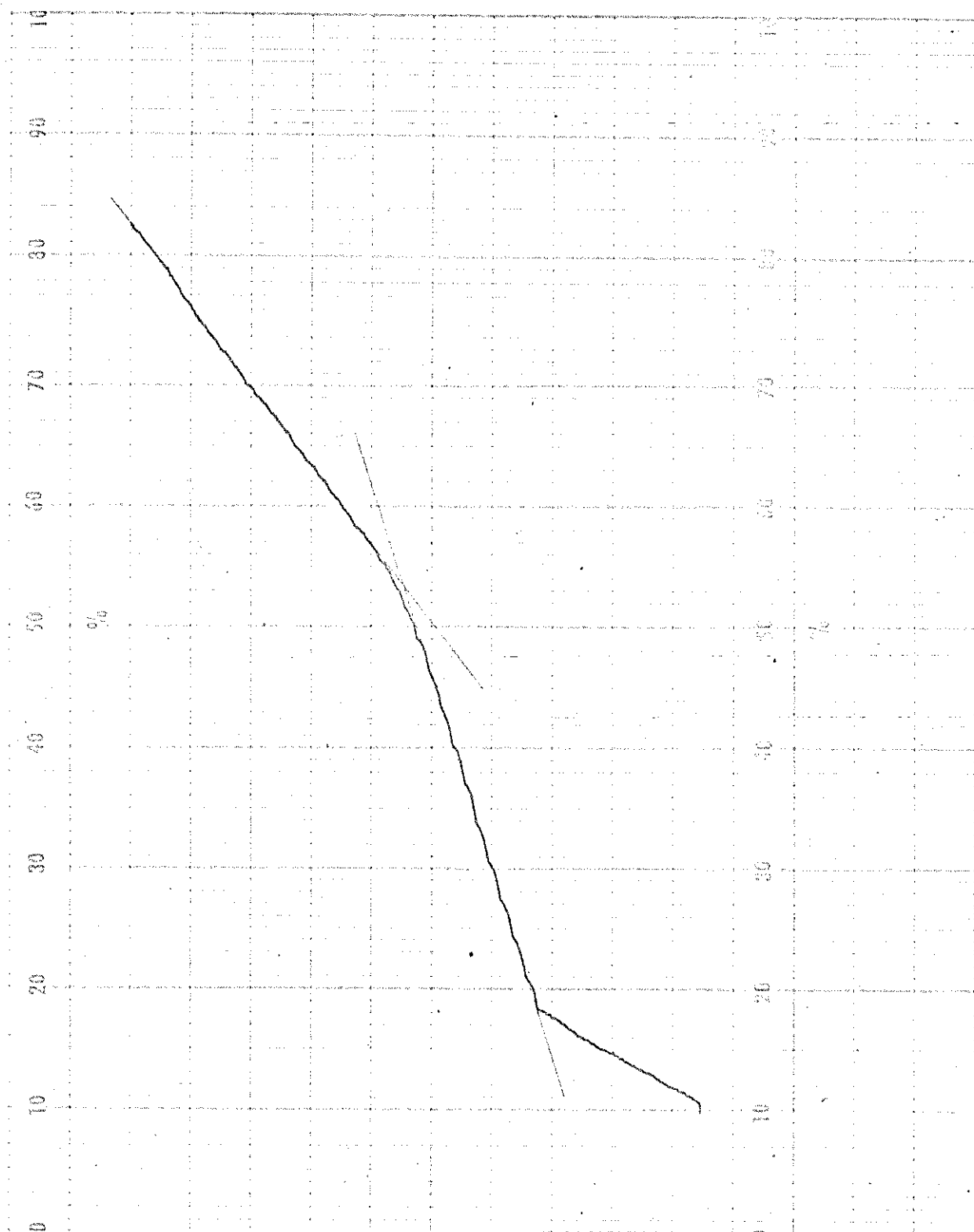
Volume final do frasco de titulado é de cerca de 70 ml, com indicador termoquímico.

Figura 20. Termograma da titulação de 2 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 0,5045 M.



Com indicador termoquímico.

Figura 21. Termograma da titulação de 2 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 0,5045 M.



Sem indicador termoquímico.

Os resultados obtidos para 10,00 e 2,00 ml de solução de NaN_3 0,1000 M são mostrados respectivamente nas tabelas 11 e 12. A precisão de uma simples medida é expressa pelo desvio padrão. O fato da titulação de 2,00 ml apresentar um desvio padrão maior que a titulação de 10,00 ml, está coerente com o fato de que a precisão da avaliação do volume de titulante é maior no primeiro que no segundo caso.

Apresentamos também nas tabelas o erro relativo de cada determinação o que dá uma idéia da exatidão do método.

Levando em conta a precisão e a exatidão do método, acreditamos que o mesmo seja adequado para a análise de azoto.

Tabela 11. Estudo da precisão e exatidão do método para termogramas obtidos a partir de 10,00 ml de azoteto.

Termograma	Comprimento medido	Concentração	d	d ²	E
Nº	(cm)	(M)			(%)
1	6,01	0,0998	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-6}$	-0,2
2	6,03	0,1001	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	+0,1
3	6,01	0,0998	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-6}$	-0,2
4	6,04	0,1003	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	+0,3
5	6,02	0,1000	$0,0 \cdot 10^{-3}$	$0,00 \cdot 10^{-6}$	0,0
6	6,03	0,1001	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	+0,1
7	6,01	0,0998	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-6}$	-0,2
8	6,02	0,1000	$0,0 \cdot 10^{-3}$	$0,00 \cdot 10^{-6}$	0,0
9	6,01	0,0998	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-6}$	-0,2
10	6,03	0,1001	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	+0,1
11	6,03	0,1001	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	+0,1
12	6,04	0,1003	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	+0,3
13	6,02	0,1000	$0,0 \cdot 10^{-3}$	$0,00 \cdot 10^{-6}$	0,0
14	6,04	0,1003	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	+0,3
15	6,01	0,0998	$0,2 \cdot 10^{-3}$	$0,04 \cdot 10^{-6}$	-0,2
16	6,03	0,1001	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	+0,1
17	6,03	0,1001	$0,1 \cdot 10^{-3}$	$0,01 \cdot 10^{-6}$	+0,1
18	6,04	0,1003	$0,3 \cdot 10^{-3}$	$0,09 \cdot 10^{-6}$	+0,3
19	6,02	0,1000	$0,0 \cdot 10^{-3}$	$0,00 \cdot 10^{-6}$	0,0
20	6,02	0,1000	$0,0 \cdot 10^{-3}$	$0,00 \cdot 10^{-6}$	0,0

$$S = 0,0002$$

$$S \text{ rel.} = 0,2\%$$

$$\text{Relação vazão/velocidade do papel} = 0,1646 \text{ ml. cm}^{-1}$$

$$\bar{x} = 0,1000 \text{ M}$$

Tabela 12. Estudo da precisão e exatidão do método para termogramas obtidos a partir de 2,00 ml de azoteto.

Termograma	Comprimento medido	Concentração	d	d ²	E
Nº	(cm)	(M)			(%)
1	2,40	0,0987	$2,4 \cdot 10^{-3}$	$5,76 \cdot 10^{-6}$	-1,3
2	2,50	0,1028	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$	+2,8
3	2,50	0,1028	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$	+2,8
4	2,50	0,1028	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$	+2,8
5	2,47	0,1016	$0,5 \cdot 10^{-3}$	$0,25 \cdot 10^{-6}$	+1,6
6	2,48	0,1020	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,81 \cdot 10^{-6}$	+2,0
7	2,41	0,0991	$2,0 \cdot 10^{-3}$	$4,00 \cdot 10^{-6}$	-0,9
8	2,44	0,1003	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,64 \cdot 10^{-6}$	+0,3
9	2,43	0,0999	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	-0,1
10	2,45	0,1007	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-6}$	+0,7
11	2,43	0,0999	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	-0,1
12	2,50	0,1028	$1,7 \cdot 10^{-3}$	$2,89 \cdot 10^{-6}$	+2,8
13	2,48	0,1020	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,81 \cdot 10^{-6}$	+2,0
14	2,45	0,1007	$0,4 \cdot 10^{-3}$	$0,16 \cdot 10^{-6}$	+0,7
15	2,44	0,1003	$0,8 \cdot 10^{-3}$	$0,64 \cdot 10^{-6}$	+0,3
16	2,48	0,1020	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,81 \cdot 10^{-6}$	+2,0
17	2,48	0,1020	$0,9 \cdot 10^{-3}$	$0,81 \cdot 10^{-6}$	+2,0
18	2,43	0,0999	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	-0,1
19	2,43	0,0999	$1,2 \cdot 10^{-3}$	$1,44 \cdot 10^{-6}$	-0,1
20	2,46	0,1011	$0,0 \cdot 10^{-3}$	$0,00 \cdot 10^{-6}$	+1,1

$$S = 0,0013$$

$$S \text{ rel.} = 1,3\%$$

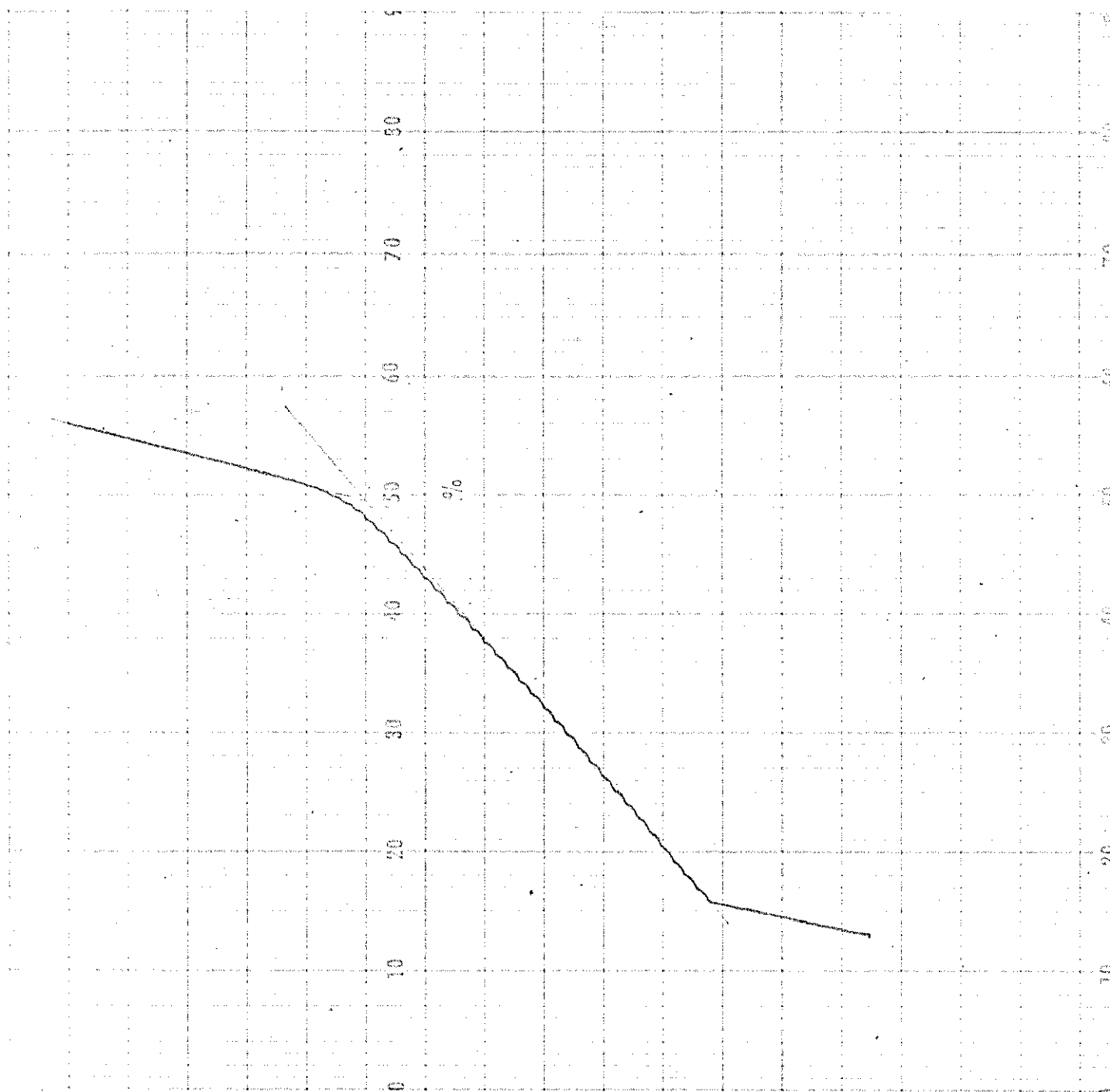
$$\text{Relação vazão/velocidade do papel} = 0,1630 \text{ ml.cm}^{-1}$$

$$\bar{x} = 0,1011 \text{ M}$$

V. APLICAÇÃO DO MÉTODO ESTUDADO NA DETERMINAÇÃO
DE AZOTETOS INSOLÚVEIS.

Verificamos a possibilidade de se utilizar a titulação termométrica do íon azoteto na análise de azotetos insolúveis. A aplicação do método descrito na análise de azotetos insolúveis envolve o tratamento do sal com um outro sal cujo anion seja capaz de deslocar o anion azoteto do precipitado. Dessa maneira o azoteto sendo liberado para a solução é titulado pelo método estudado na presença do novo precipitado formado. Con- vêm notar que no caso específico do azoteto de cobre tal tratamento tornou-se desnecessário sendo então o precipitado titulado

Figura 19. Termograma de titulação de 10 ml de NaN_3 0,1000 M com HCl 1,009 M.



Sem indicador termoquímico.

diretamente com ácido clorídrico.

Após estabelecer o melhor procedimento para a análise foram feitas cinco determinações de cada sal para se avaliar a exatidão que pode ser conseguida nestas análises.

Foram tomadas para esses estudos quantidades de precipitados contendo um número de moles de azoteto correspondente ao número de moles utilizado no estudo da precisão do método, isto é, cerca de 1×10^{-3} moles. Como dispunhamos das condições de velocidade do papel, vazão da seringa e sensibilidade do registrador, que nos conduziram a resultados satisfatórios quanto a precisão e exatidão do método, utilizamos essas condições para testar a aplicação do método na análise de azotetos insolúveis.

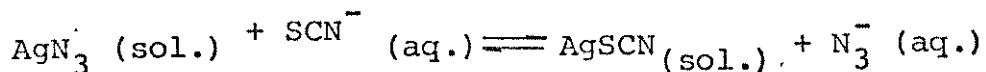
O valor da vazão da seringa utilizado foi de 0,1646 ml/min, que por sua vez foi obtido pela titulação de uma solução de NaOH com solução de HCl, sendo essas soluções de concentrações conhecidas, no capítulo IV.3 discutiu-se com mais detalhes como obteve-se esse valor.

As condições usadas foram: velocidade nominal do papel de $1,0 \text{ cm min}^{-1}$, vazão nominal da seringa de 0,15 ml/min e sensibilidade do registrador de 1,0 mV

Os azotetos insolúveis estudados foram: Azoteto de prata, azoteto de chumbo, azoteto de mercúrio (I) e azoteto de cobre (II).

V.1 - DETERMINAÇÃO DO AZOTETO DE PRATA

O azoteto de prata é obtido pela reação entre os íons de prata e íons azoteto em solução aquosa. Foi utilizado o íon SCN^- para deslocar o íon azoteto do precipitado, conforme reação abaixo:



V.1.1 - PROCEDIMENTO

Tomamos uma alíquota de 10,00 ml de uma solução 0,1000 M de azoteto de sódio, transferimos para um bequer onde reagimos com excesso de solução de AgNO_3 0,1 M. Para a quantidade de NaN_3 utilizada em nossas experiências, usamos 15 ml de AgNO_3 0,1 M. O precipitado gelatinoso obtido foi aquecido num banho maria até cerca de 80°C , para melhor aglomeração do precipi-

tado. O precipitado foi filtrado num cadinho de vidro de fundo poroso (porosidade fina), tomando-se o cuidado de se colocar um papel de filtro no fundo do cadinho para evitar perdas de precipitado na transferência do mesmo do cadinho para o frasco de titulação. O precipitado foi lavado com AgNO_3 0,1 M. Depois de transferido o precipitado para o frasco de titulação, adicionamos 2,5 ml de uma solução de tiocianato de sódio 2,4 M e 30 ml do indicador termoquímico (sulfato de sódio 0,1 M), e completamos o volume até 70 ml. Deixamos a solução sob agitação por uns 20 minutos, para que a solução entrasse em equilíbrio térmico. Após esse período fizemos a titulação termométrica do azoteto liberado com solução de HCl 1,009M. As condições em que são feitas as titulações já foram especificadas na introdução deste capítulo.

V.1.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 13.

Dados experimentais obtidos na determinação do AgN_3

Termograma nº	Comprimento medido (cm)	Nº de mmoles adicionados	Nº de mmoles encontrados	Erro (%)
1	6,02	1,000	1,000	0,0
2	6,01	1,000	0,998	-0,2
3	5,97	1,000	0,992	-0,8
4	5,99	0,997	0,993	-0,4
5	5,98	0,997	0,992	-0,5

Para o cálculo do número de moles do sal insolúvel adicionado, baseamo-nos no volume da solução de azoteto de sódio padrão utilizada na preparação do sal. O número de moles de azoteto encontrado é obtido normalmente a partir do volume da solução de HCl gasto. O volume do titulante gasto, por sua vez é obtido pela medida do comprimento do papel compreendido entre o início da titulação e o ponto final da mesma. Daí o volume do titulante gasto é calculado a partir do comprimento medido e da relação

razão / veloc. do papel 0,1646 ml/cm.

No início da otimização dos termogramas para determinação de AgN_3 , o precipitado foi lavado com solução de Na_2SO_4 a 0,2% e usamos excesso de 3,0 ml de solução de AgNO_3 0,1 M mas os resultados obtidos não foram satisfatórios. Passamos então a usar um excesso de 5,0 ml de AgNO_3 0,1 M e a lavar o precipitado de AgN_3 com solução de AgNO_3 0,1 M e usamos papel de filtro no fundo do cadinho, para evitar perda de precipitado. Procedendo dessa maneira, os termogramas obtidos apresentam o mesmo aspecto daqueles obtidos quando se titula solução pura de NaN_3 , como é mostrado na figura 22. Os resultados obtidos encontram-se na tabela 13.

Os valores mostrados na tabela 13 são considerados satisfatórios e apresentaram geralmente um erro para menos o que é justificável devido a possibilidade de perda do precipitado.

Foram feitas tentativas iniciais de titular o precipitado de AgN_3 diretamente com a solução de HCl , sem usar portanto o íon SCN^- para deslocar o íon N_3^- do precipitado. O termograma obtido nessa titulação é mostrado na figura 23. Como pode ser visto na figura o termograma se mostra pouco favorável para a detecção do ponto final da titulação, do que os termogramas obtidos da maneira descrita anteriormente.

V.2 - DETERMINAÇÃO DO AZOTETO DE CHUMBO

O azoteto de chumbo foi obtido pela reação de íons azoteto com íons de chumbo em solução aquosa. Para deslocar o íon azoteto do precipitado foi usado o íon $\text{SO}_4^{=}$ conforme a reação:



Convém lembrar que o íon $\text{SO}_4^{=}$ é também usado como indicador termoquímico.

V.2.1 - PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO E ANÁLISE DO PRECIPITADO.

Tomamos uma alíquota de 10,00 ml de uma so-

Figura 22. Termograma da titulação do AgN_3

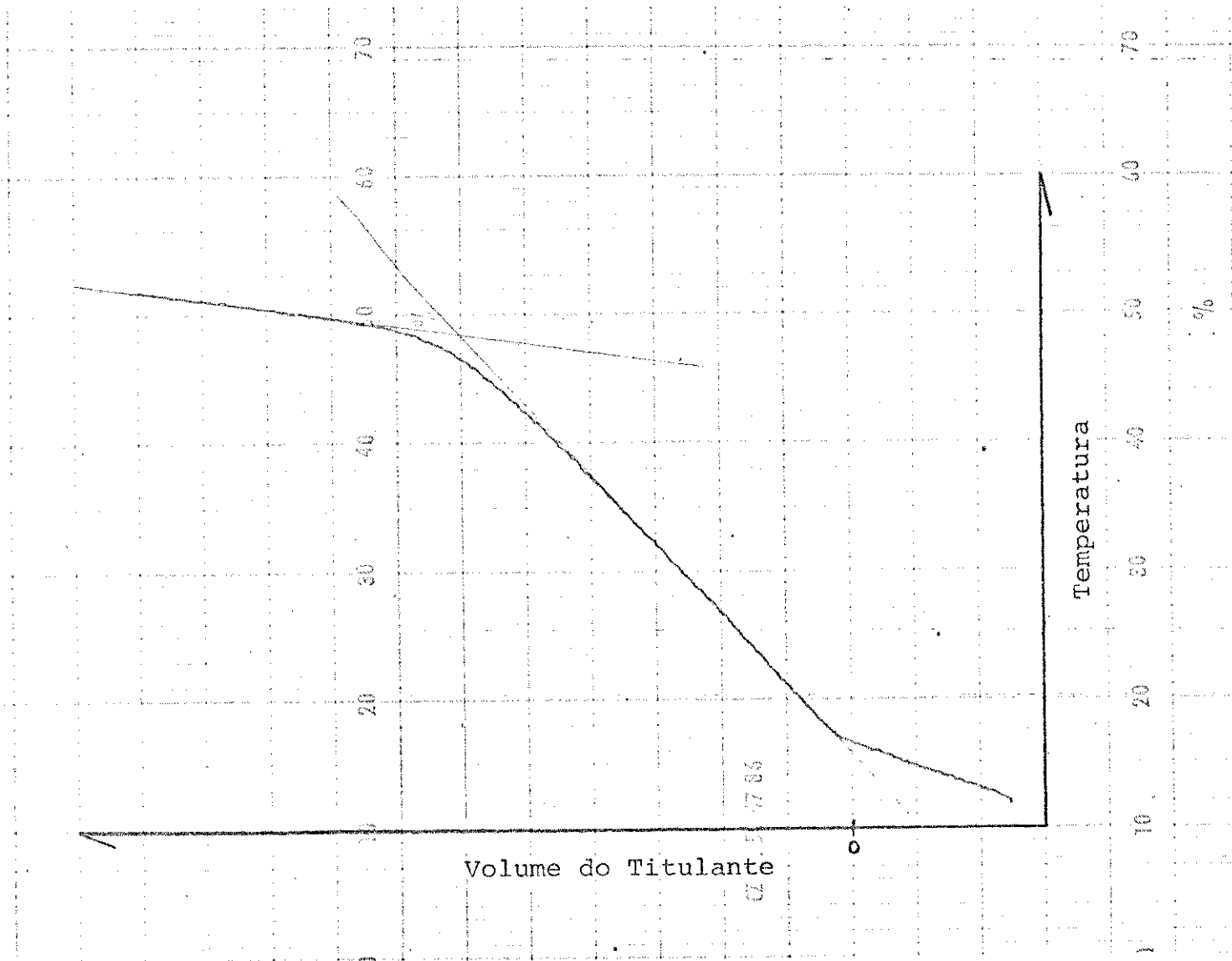
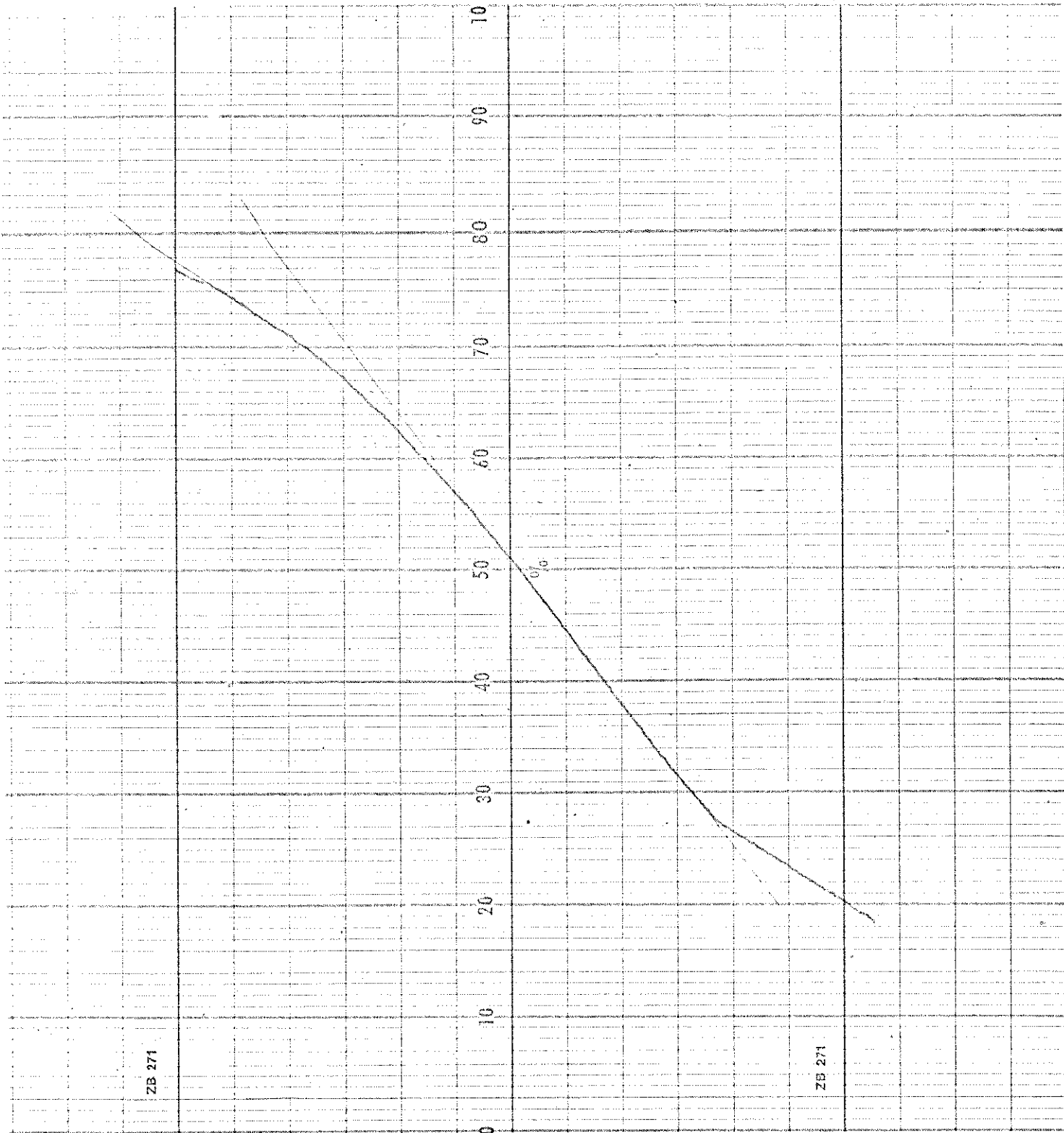


Figura 23. Termograma da titulação do AgN_3 , diretamente com o titulante.



lução 0,1000 M de azoteto de sódio, transferimos para o frasco de titulação. Adicionamos 6 ml de nitrato de chumbo 0,1 M, obtendo-se um precipitado branco de $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$. Deixamos a solução em agitação cerca de 20 minutos para que a solução entrasse em equilíbrio térmico. Adicionamos a seguir 40 ml de uma solução de sulfato de sódio 0,1 M, deixamos mais 10 minutos e iniciamos a titulação.

Como titulante usamos uma solução de HCl 1,009 M. As condições em que foram feitas as titulações são as já especificadas na introdução desta parte. O termograma obtido é mostrado na figura 24.

Foi feita uma titulação sem utilizar a reação de deslocamento, isto é, titulando o $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ diretamente com a solução de HCl. O termograma obtido é mostrado na figura 25. Como pode ser visto na figura, não é possível detectar o ponto final da titulação pela utilização do termograma obtido nesta titulação.

V.2.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 14

Dados experimentais obtidos na determinação do $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$

Termograma nº	Comprimento medido (cm)	Nº de mmoles adicionados	Nº de mmoles encontrados	Erro (%)
1	5,90	1,000	0,980	-2,0
2	5,88	1,000	0,977	-2,3
3	5,94	1,000	0,987	-1,3
4	5,92	0,997	0,983	-1,4
5	5,91	0,997	0,982	-1,5

Para o cálculo do número de moles adicionado, baseamo-nos no volume da solução de azoteto de sódio padrão utilizada, ou seja, para o cálculo do número de moles de $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ encontrado procedeu-se como no caso do AgN_3 .

No presente caso, o íon sulfato utilizado para deslocar o íon azoteto do precipitado, é ao mesmo tempo utilizado como indicador termoquímico.

Pelos resultados obtidos e mostrados na tabela 14, verificamos que a titulação termométrica do $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ foi a

que apresentou maiores erros, sendo o mesmo da ordem de 2% para menos. Foram feitos termogramas usando maiores concentrações do íon $\text{SO}_4^{=}$, mas os resultados não se modificaram. Deixamos o precipitado de $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ em contacto com a solução de $\text{SO}_4^{=}$ em intervalos de tempos maiores que os usuais a fim de verificar se o erro era devido a cinética da reação, mas sem melhores resultados. Acreditamos então que os erros encontrados sejam devido a contaminação do precipitado de BaSO_4 com N_3^- que desta maneira fica impedido de reagir com íons H^+ durante a titulação. Aqui não há a possibilidade de perda do precipitado, pois a precipitação foi feita diretamente no frasco de titulação. Pelos produtos de solubilidade dos precipitados, verificamos que o íon $\text{SO}_4^{=}$ deveria deslocar quantitativamente o íon N_3^- do $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

	Ks
$\text{Pb}(\text{N}_3)_2$	$2,6 \times 10^{-9}$
PbSO_4	$1,6 \times 10^{-8}$

V.3 - DETERMINAÇÃO DO AZOTETO DE MERCÚRIO (I)

O azoteto de mercúrio (I) foi obtido pela reação de íons de mercúrio (I), com íons de azoteto em meio ácido. Para deslocar o íon azoteto do precipitado foi utilizado o íon cloreto, conforme reação abaixo:



V.3.1 - PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO E ANÁLISE DO PRECIPITADO.

Tomamos uma alíquota de 10,00 ml de uma solução padronizada de nitrato de mercúrio (I) 0,0917 M e 0,5 M em HClO_4 , transferimos para o frasco de titulação e adicionamos lentamente 2 ml de NaOH 1 M. Em seguida adicionamos um leve excesso de uma solução de azoteto de sódio 0,1000 M obtendo-se imediatamente um precipitado de $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$. Para a quantidade de $\text{Hg}(\text{I})$ uti-

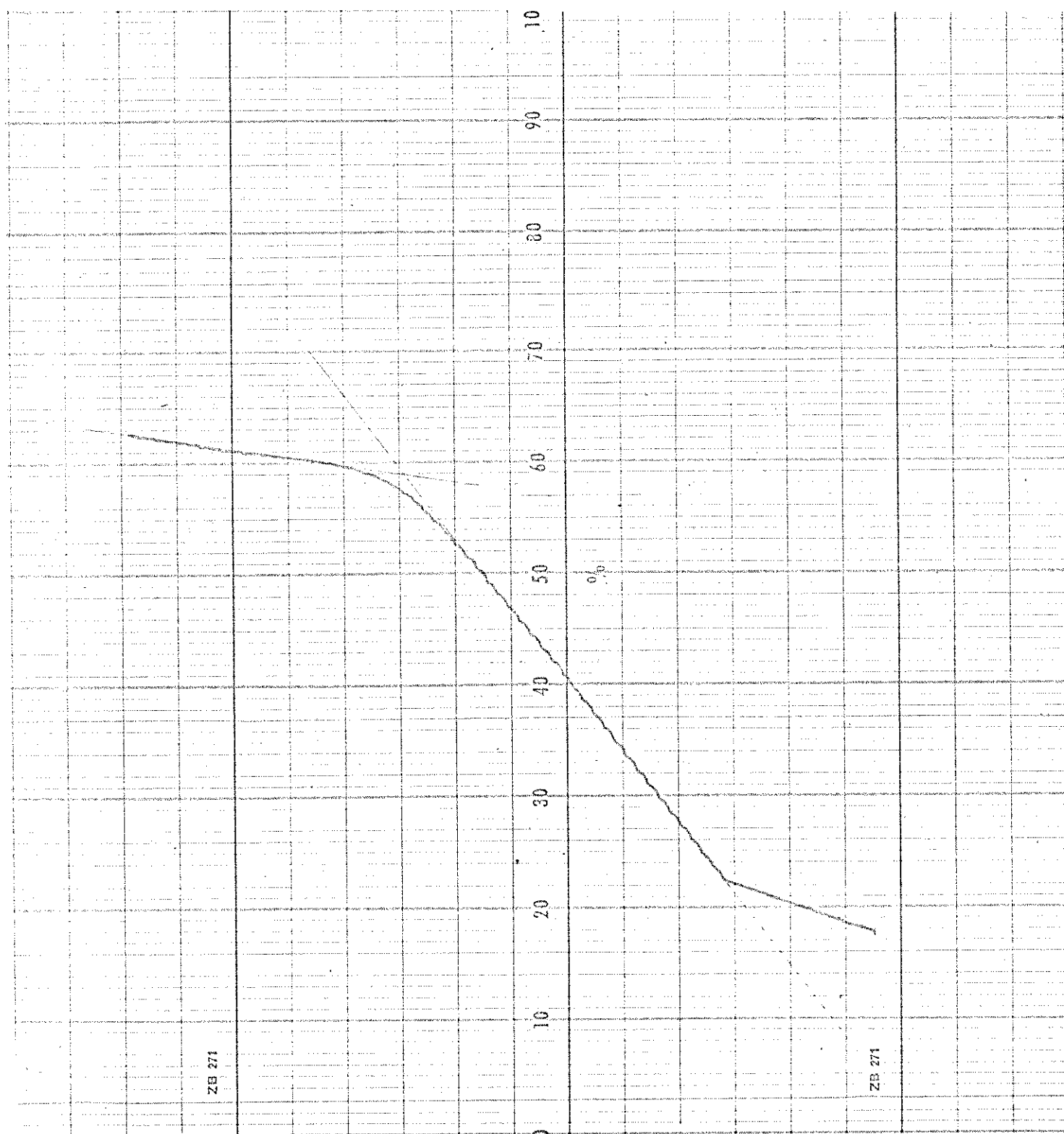
Figura 24. Termograma da titulação do $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

Figura 25. Termograma da titulação do $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ diretamente com o titulante.

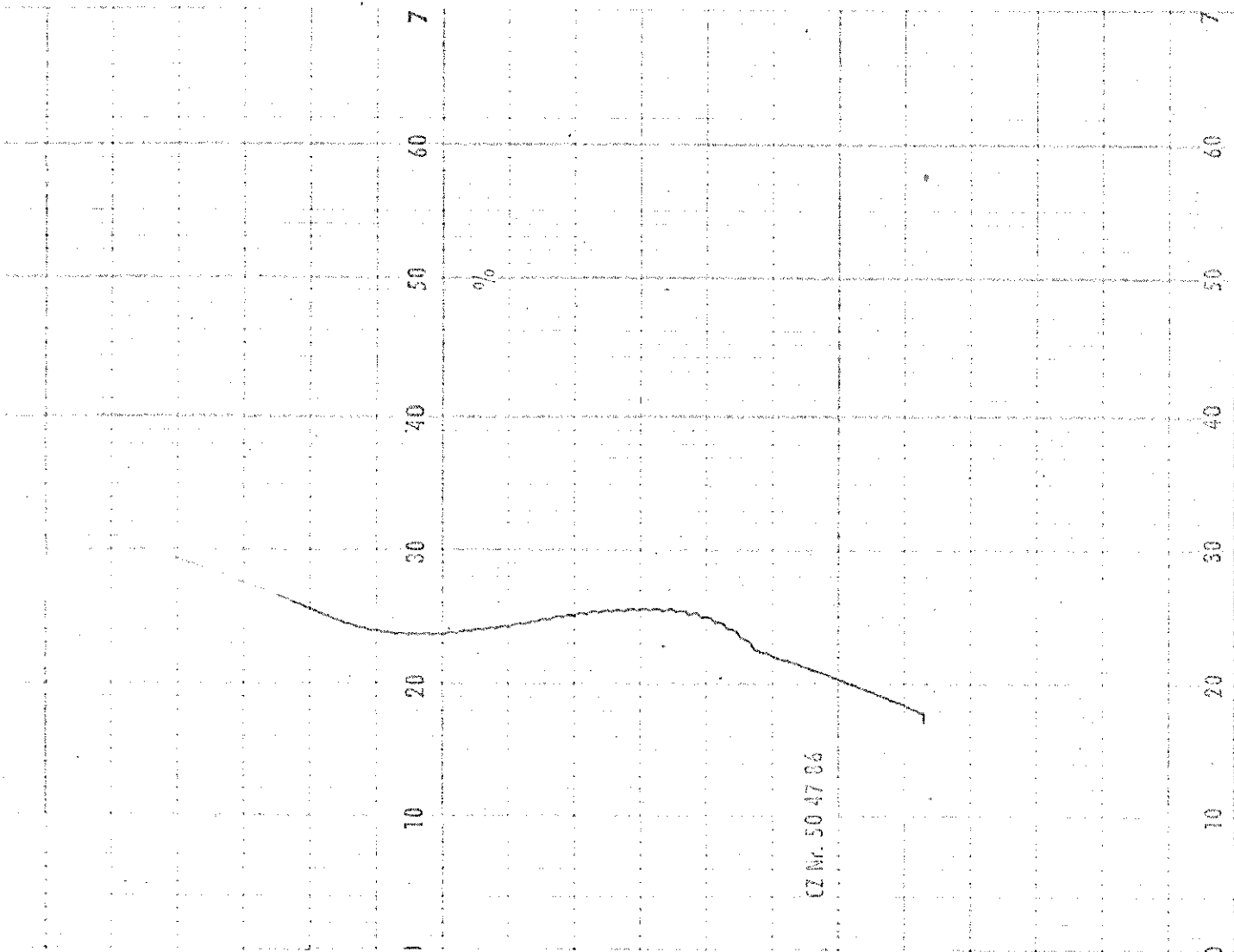
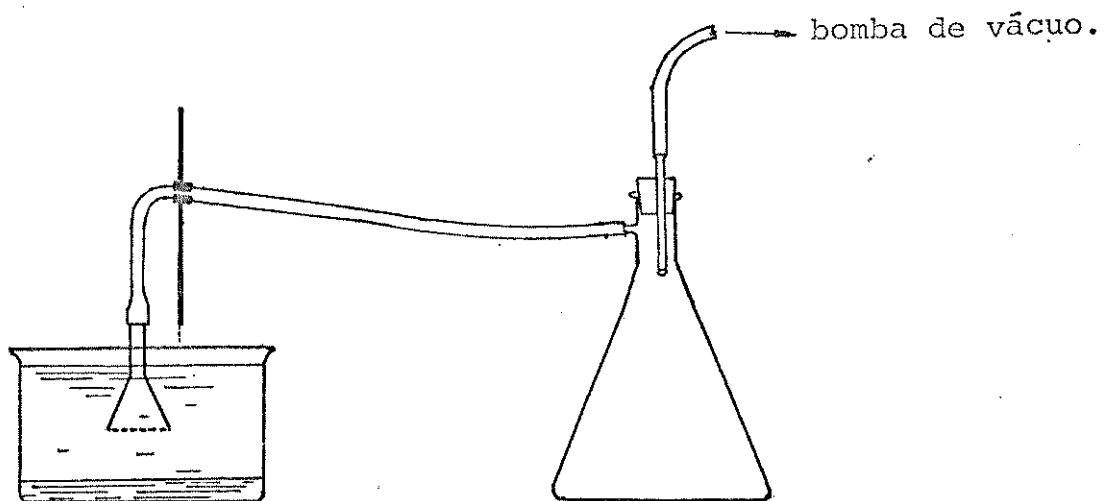


Figura 26. Sistema utilizado na filtração dos precipitados.



lizada nas nossas experiências usamos um volume de solução de NaN_3 0,1 M de cerca de 12 ml. A solução é aquecida até 70-80°C para uma melhor aglomeração do precipitado. Filtra-se a solução através de um filtro do tipo mostrado na figura 26, cuja vantagem é não necessitarmos remover o precipitado do frasco e lavamos o mesmo com solução de NaNO_3 a 5%.

Adiciona-se a seguir 6 ml de cloreto de sódio 1,0 M e 30 ml do indicador termoquímico (sulfato de sódio 0,1 M), leva-se o volume da solução até 70 ml e deixa-se a mesma em agitação por uns vinte minutos para que a solução entrasse em equilíbrio térmico. Após esse tempo iniciou-se a titulação, usando como titulante uma solução de HCl 1,009 M. As condições em que foram feitas as titulações são as já especificadas na introdução deste capítulo. O termograma obtido é mostrado na figura 27.

Foi feita uma titulação sem fazer uso da reação de deslocamento do íon azoteto, sendo o termograma obtido mostrado na figura 28.

V.3.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 15.

Dados experimentais obtidos na determinação do $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$

Termograma nº	Comprimento medido (cm)	Nº de mmoles adicionados	Nº de mmoles encontrados	Erro (%)
1	5,51	0,917	0,915	-0,2
2	5,51	0,917	0,915	-0,2
3	5,53	0,917	0,919	+0,2
4	5,55	0,917	0,922	+0,5
5	5,53	0,917	0,919	+0,2

O número de moles adicionados foram calculados baseados no volume da solução de nitrato de mercúrio (I) padrão utilizada na preparação do sal. Para o cálculo do número de moles encontrados de $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ procedeu-se como no caso do AgN_3 .

Na otimização do termograma para determinação do $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ tivemos uma série de problemas. Não foi possível preparar solução de $\text{HgNO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ na ausência de ácido devido a ocorrência de hidrólise. Pesamos então uma quantidade do sal correspondente a 10 ml de uma solução 0,1 M, transportamos para o frasco de titulação e adicionamos o volume determinado da solução de azoteto e imediatamente houve formação de um precipitado branco de $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$.

Utilizamos 2,5 ml de uma solução 2,4 M de SCN^- para deslocar o íon azoteto do precipitado, mas houve desproporcionamento do Hg_2^{++} . A seguir diminui-se o excesso do íon SCN^- mas o desproporcionamento continuou, então passamos a utilizar o íon Cl^- para deslocar o íon N_3^- do precipitado. Por outro lado notamos que se for usado um grande excesso de cloreto também haverá desproporcionamento do Hg_2^{++} .

Entretanto, é possível usar 6 ml de NaCl 1 M sem se observar a formação de mercúrio metálico. Entretanto, os

termogramas obtidos apresentaram uma deformação que impedia a detecção do ponto final da titulação com uma exatidão desejável como é mostrado na figura 29.

Achamos que essa deformação que aparecia no início do termograma estava relacionada com a reação do OH^- presente no sal básico formado na preparação do $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$. Isso realmente foi confirmado adicionando-se antes do início da titulação 0,20 ml de solução do titulante, que é uma solução de HCl 1,009 M e fazendo-se a seguir a titulação da solução resultante. Agindo desta maneira obteve-se termogramas adequados para detecção do ponto final da titulação.

Concluimos, portanto, que o problema apresentado era da síntese do $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ e não propriamente do método de análise. Assim sendo, procuramos sintetizá-lo de outra maneira.

Tentou-se então borbulhar HN_3 obtido a partir da reação de azoteto de sódio com ácido perclórico, numa solução contendo o íon Hg_2^{++} , obtendo-se desta maneira o precipitado de $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ o qual foi lavado e filtrado até não apresentar mais acidez. Mesmo assim continuava havendo deformação no termograma. A causa do problema continuar a existir é que deveria haver hidrólise do sal $\text{Hg}_2(\text{NO}_3)_2$ não dissolvido durante a lavagem do precipitado. Esse problema poderia ser resolvido fazendo-se a síntese do sal em meio ácido, mas não poderíamos continuar usando o número de moles de NaN_3 como base para o cálculo do número de moles de $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$, porque parte de azoteto é perdido na forma de HN_3 durante a síntese do sal. Por esta razão daqui em diante passamos a usar o número de moles de Hg (I) como referência para o cálculo do número de moles do precipitado. Desse modo passamos a fazer a síntese do $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ pelo tratamento de uma solução contendo um número de moles conhecidos de Hg(I) em meio adequadamente ácido, com excesso de NaN_3 . A preparação do sal foi feita no próprio frasco de titulação, separado da solução sobrenadante através do filtro mostrado na figura 26 e lavado com solução de NaNO_3 a 5%.

Os termogramas assim obtidos eram adequados mas os valores encontrados na análise apresentaram erros relativamente altos.

O passo seguinte consistiu em ir reduzindo gradativamente a acidez da solução de Hg(I) , pela adição de solução de NaOH 1 M, antes de se fazer a precipitação. As condições ade-

quadas foram conseguidas quando se atingiu as condições mencionadas no procedimento, isto é, quando 2 ml de NaOH 1 M foram adicionados em 10,00 ml da solução de Hg(I) 0,0917 M e 0,5 M em HClO_4 antes de se fazer a precipitação com 12 ml de uma solução de NaN_3 0,1 M. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 15 e foram considerados satisfatórios.

V.4 - DETERMINAÇÃO DO AZOTETO DE COBRE

O precipitado de azoteto de cobre (II) foi obtido, fazendo-se reagir íons de cobre (II) e íons azoteto em solução aquosa. Neste caso não foi necessário o uso de um íon para deslocar o íon azoteto do precipitado antes de se fazer a titulação, mas foi feita uma titulação direta da solução na presença do precipitado de azoteto de cobre (II).

V.4.1 - PROCEDIMENTO PARA OBTENÇÃO E ANÁLISE DO PRECIPITADO.

Tomamos uma alíquota de 10,00 ml de uma solução de azoteto de sódio 0,0997 M, transferimos para o frasco de titulação e adicionamos 6 ml de uma solução de nitrato de cobre 0,1 M, obtendo-se imediatamente um precipitado escuro de azoteto de cobre (II). A seguir adicionou-se 30 ml do indicador termoquímico (sulfato de sódio 0,1 M), completamos o volume da solução a 70 ml e deixamos a mesma em agitação por uns vinte minutos para que entrasse em equilíbrio térmico. Após esse tempo iniciamos a titulação usando como titulante uma solução de HCl 1,009 M.

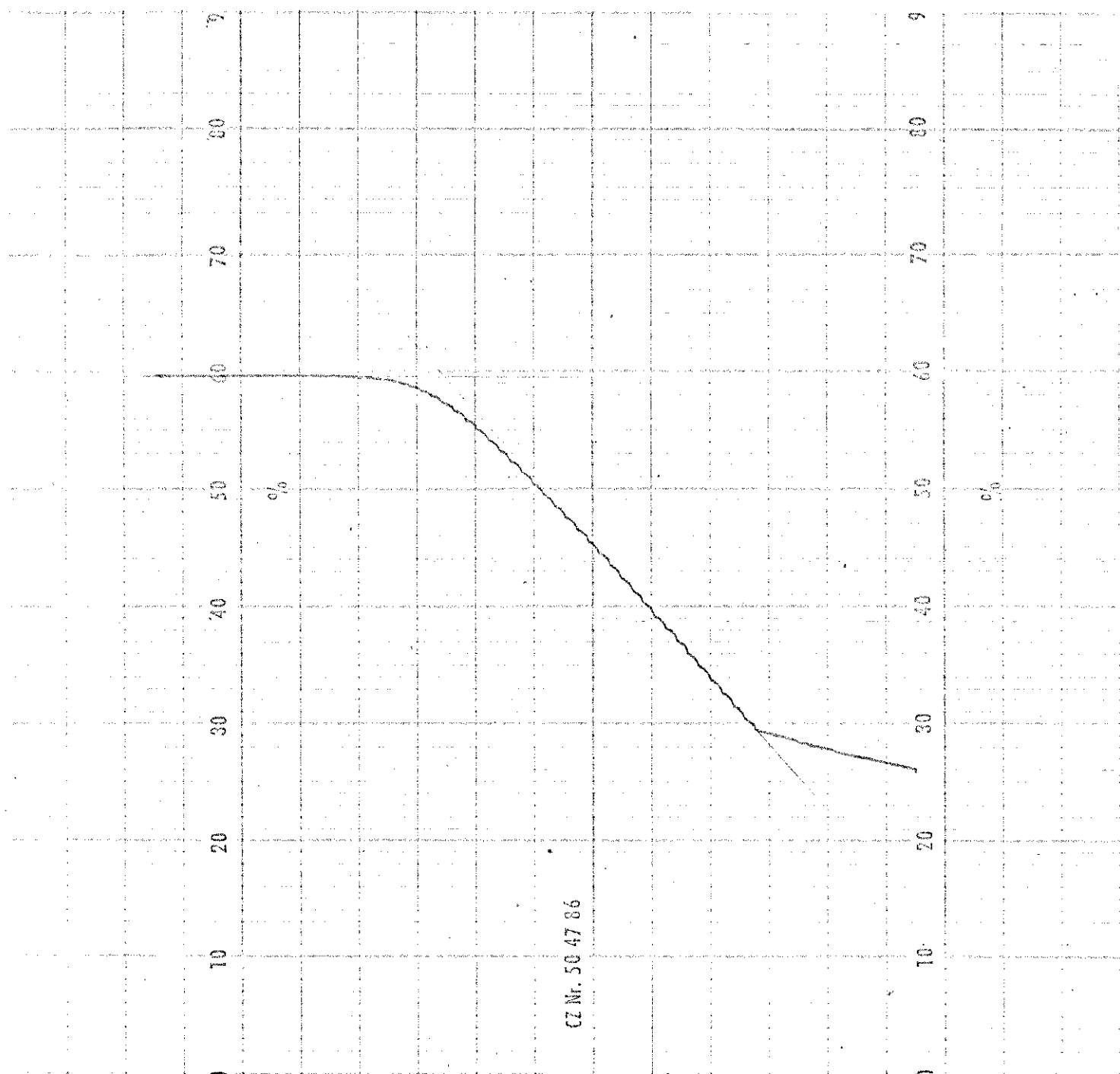
Figura 27. Termograma da titulação do $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$ 

Figura 28. Termograma da titulação do $\text{Hg}_2(\text{N}_3)$ diretamente com o titulante.

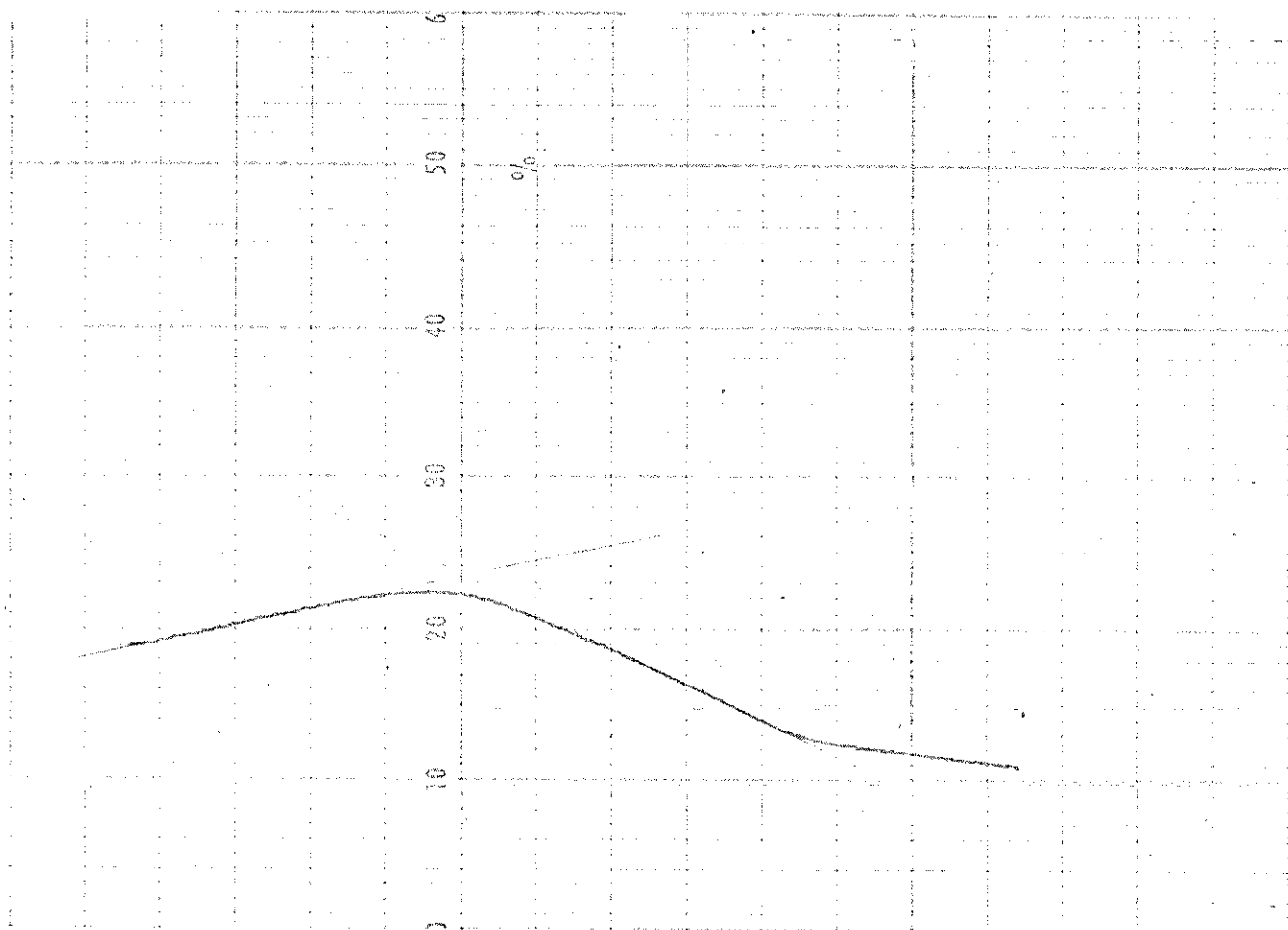
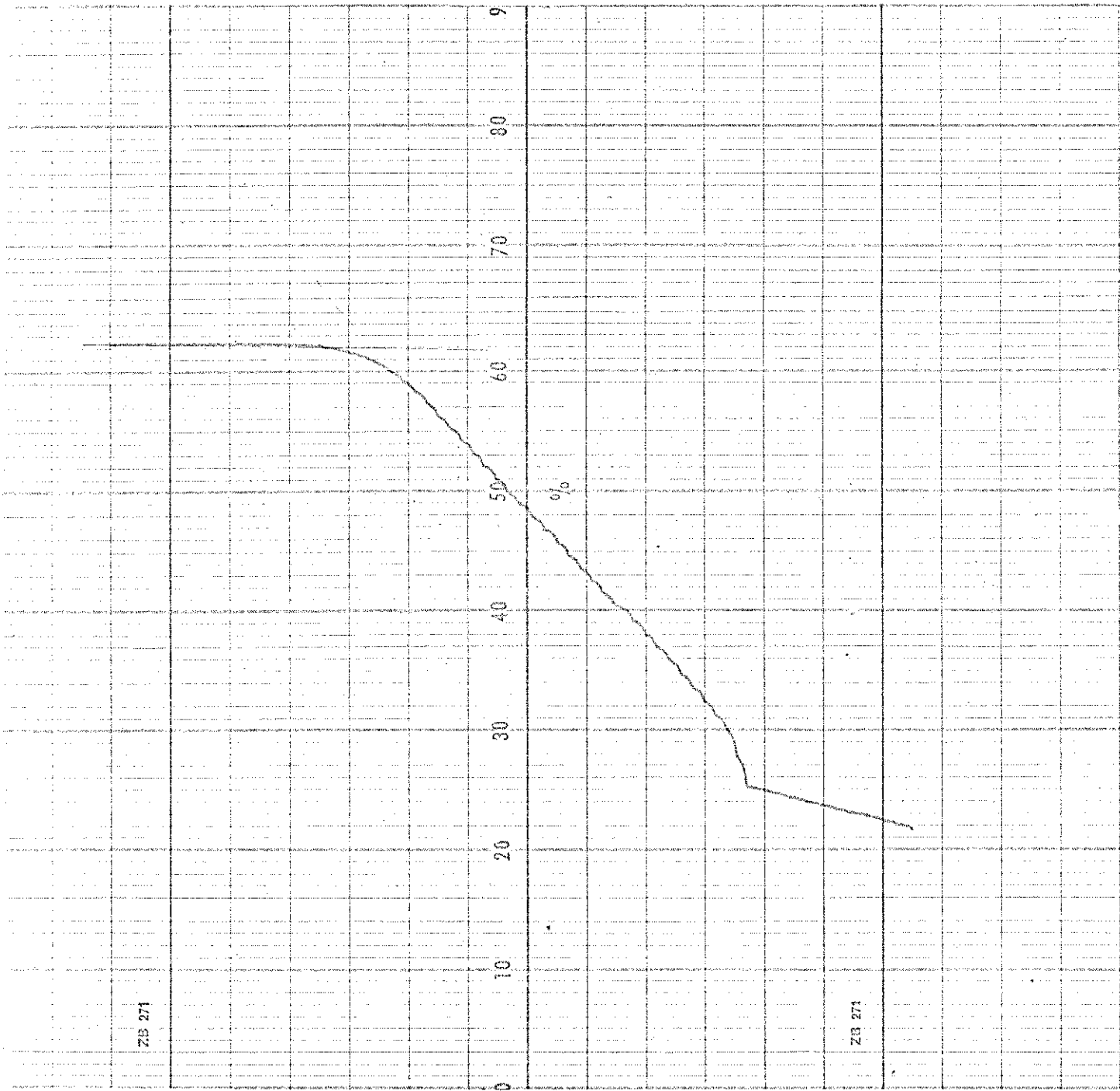


Figura 29. Termograma da titulação do $\text{Hg}_2(\text{N}_3)_2$.



As condições em que foram feitas estas titulações são as já especificadas na página 67 e na figura 10.

Foram feitas cinco titulações para se avaliar a exatidão conseguida na aplicação do método na análise deste sal.

V.4.2 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 16

Dados experimentais obtidos na determinação do $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$

Termograma nº	Comprimento medido (cm)	Nº de mmoles adicionados	Nº de mmoles encontrados	Erro (%)
1	6,07	0,997	1,008	+1,1
2	6,08	0,997	1,010	+1,3
3	6,05	0,997	1,004	+0,7
4	6,03	0,997	1,002	+0,5
5	6,08	0,997	1,010	+1,3

Os resultados obtidos na titulação de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ são mostrados na tabela 16.

O número de moles adicionados foram calculados baseado no volume da solução padrão de azoteto de sódio utilizado. Para o cálculo do número de moles encontrados de $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$ procedeu-se como no caso do AgN_3 .

Os termogramas obtidos agindo-se desta maneira apresentaram o mesmo aspecto que os obtidos na titulação da solução de azoteto de sódio, com solução de HCl como titulante, como pode ser visto na figura 30. Acreditamos que isso foi possível devido a certas características deste sal, tais como solubilidade, calor de dissolução e velocidade de reação com o ácido clorídrico.

Por outro lado os resultados conseguidos com este procedimento nos levaram a considerá-lo satisfatório.

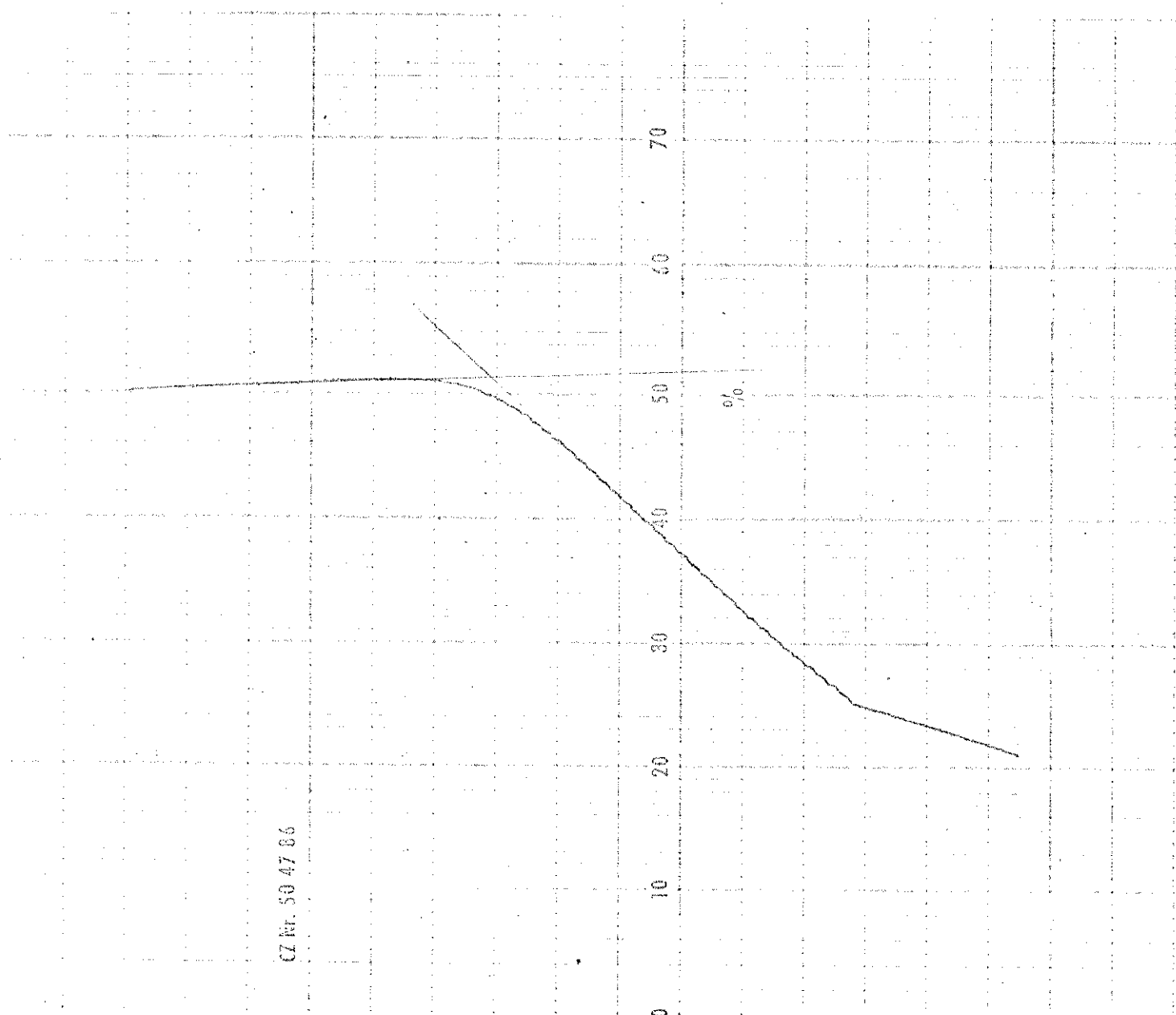
VII. SUMÁRIO

Com a finalidade de nos introduzirmos nos métodos analíticos baseados nos efeitos térmicos que acompanham as reações químicas e particularmente na técnica chamada Titulação Termométrica foram desenvolvidos os seguintes tópicos:

1 - Construimos um titulador termométrico que é constituído das seguintes partes: seringa com vazão constante, frasco de Dewar, frasco de titulação com agitador magnético, termistor, ponte de Wheatstone e registrador potenciométrico.

2 - Verificamos a linearidade do sistema Ponte

Figura 30. Termograma da titulação do $\text{Cu}(\text{N}_3)_2$.



VI- OUTROS DETALHES EXPERIMENTAIS

VI.1- Azoteto de sódio

Purificou-se o azoteto de sódio, visando eliminar impurezas devido ao ferro e hidróxido de sódio, usualmente presentes em baixo teor.

Dissolveu-se 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 com 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. Prepa-

rou-se então uma solução 0,1000 M desse sal, a qual consideramos padrão de acordo com Neves e Senise⁽¹⁵⁷⁾. Estes autores verificaram que quando a purificação do azoteto de sódio é feita da maneira descrita acima, o mesmo pode ser usado como padrão primário.

VI.2 - Ácido Clorídrico

Preparou-se uma solução de ácido clorídrico aproximadamente 1 M e padronizou-se a mesma através do uso de carbonato de sódio⁽¹⁵⁸⁾. O título encontrado para esta solução foi de 1,009 M. Através de diluição obteve-se uma solução do ácido clorídrico 0,5045 M.

VI.3 - Hidróxido de Sódio

Preparou-se uma solução de hidróxido de sódio aproximadamente 0,1 M, de maneira conveniente para evitar a contaminação com carbonato e a mesma foi padronizada com biftalato de potássio⁽¹⁵⁹⁾. Encontrou-se para a solução um título de 0,0999 M.

VI.4 - Nitrato de Mercúrio (I)

Preparou-se uma solução de nitrato de mercúrio (I) aproximadamente 0,1 M em Hg (I) e 0,5 M em ácido perclórico. Essa solução foi padronizada através de titulação oxidimétrica com solução de ferro (III), na presença de grande excesso de íon tiocianato⁽¹⁶⁰⁾.

Obteve-se para a solução de nitrato de mercúrio (I) um título de 0,0917 M. A solução de Fe (III) utilizada na padronização do Hg(I) foi padronizada gravimetricamente⁽¹⁶¹⁾ e o título obtido foi de 0,0998 M.

de Wheatstone com termistor - Registrador. Verificamos que a variação de temperatura é diretamente proporcional a deflexão da pena do registrador. Calibramos a vazão da seringa a várias vazões de trabalho possíveis. Em seguida através da titulação de uma solução de hidróxido de sódio com uma solução de ácido clorídrico calibramos o sistema vazão da seringa-velocidade do papel no registrador.

3 - Estabelecemos as condições mais favoráveis de trabalho tais como a vazão da seringa, velocidade do papel, sensibilidade do registrador, concentração do titulante para a titulação de azoteto com solução de ácido clorídrico. Estudamos a exatidão e precisão do método para duas concentrações diferentes de azoteto.

4 - Finalmente aplicamos o método desenvolvido para análise de azotetos insolúveis. Estabelecemos o procedimento experimental para aplicação do método na determinação de azoteto de prata, azoteto de mercúrio (I), azoteto de chumbo e azoteto de cobre (II).

SUMMARY

With the objective of introducing ourselves to the analytical methods based on the thermal effects which accompany chemical reactions and particularly on the Thermometric Titration technique, the following topics were developed:

1 - We constructed a thermometric titrator which consisted of the following parts: a constant delivery syringe, a Dewar flask, a titration flask with magnetic stirrer, a thermistor, a Wheatstone bridge and a potentiometric recorder.

2 - We verified the linearity of the Wheatstone bridge with thermistor - recorder system. We verified that the temperature variation is directly proportional to the deflection of the recorder pen. We calibrated the syringe delivery at various possible working deliveries. Then by titration of sodium hydroxide with an hydrochloric acid solution we calibrated the syringe delivery-recorder paper speed system.

3 - We established the most favorable working conditions for the syringe delivery, the paper speed, the recorder sensibility, the titrant concentration for the titration of azide with hydrochloric acid solution. We studied the accuracy and precision of the method for two different azide concentrations.

4 - Finally we applied the developed method to the analysis of insoluble azides. We established an experimental procedure for application of the method to the determination of silver azide, mercury (I) azide, lead azide and copper (II) azide.

VIII - BIBLIOGRAFIA

- 1) J. M. BELL, C.F. COWEL, J. Am. Chem. Soc. 35, 49 (1913)
- 2) H. HOWARD, J. Soc. Chem. Ind. (London), 29, 3 (1910)
- 3) H. D. RICHMOND, J.E. MERREYWETHER, Ibid, 42, 273 (1917)
- 4) P. DUTOIT, E. GROBET, J. Chim. Phys., 19, 324 (1922)
- 5) R. H. MÜLLER, Ind. Eng. Analyt. Edn., 13, 671 (1941)
- 6) H.W. LINDE, L.B. ROGERS, D.N. HUME, Anal. Chem., 25, 404 (1953)
- 7) S. T. ZENCHEL'SKY, Anal. Chem., 32, 289 R (1960)
- 8) M. HARMELIN, Chim. Anal. (Paris), 44, 153 (1962)
- 9) H.A.M. SNELDERS, Chem. Tech. (Amsterdam), 13 (7), 311 (1963)
- 10) L.S. BARK, Ind. Chemist, 39, 545 (1963)
- 11) J. JORDAN, J. Chem. Ed., 40, A5 (1963)
- 12) C.B. MURPHY, Encycl. Ind. Chem. Anal., 3, 672 (1966)
- 13) H.T. WANG e L-C. HSU, Hua Hsueh Tung Pao, 3, 174, (1966)
- 14) F. STRAFELDA e J. KROFTOVA, Sb. Vys. Sk. Chem-Technol. Praze, Anal. Chem., 2, 167 (1967)
- 15) T. TAKEUCHI, Nag. No. Ryoiki, 25, 309 (1971)
- 16) P.W. CARR, CRC Crit. Rev. in Anal. Chem., 2, 491 (1972)
- 17) R. N. HEISTAND, Rev. Anal. Chem., 2 (3), 193 (1975)

- 18) G.W. EWING, "Métodos Instrumentais de Análise Química", p.359, Editora Edgard Blücher Ltda (1972)
- 19) H.H. WILLARD, L.L. MERRIT, JR., J.A. DEAN, "Instrumental Methods of analysis". 4a.Ed., p.465, Van Nostrand Reinhold Company (1970)
- 20) W.W. WENDLANDT, "Thermal Methods of Analysis", Interscience (1964)
- 21) J. JORDAN e G.J. EWING, "Thermometric Titrations" in "Handbook of Analytical Chemistry", (L.Meites, ed.), McGraw-Hill (1963)
- 22) J. JORDAN, "Thermometric Enthalpy Titrations" in "Treatise on Analytical Chemistry", (I.M. Volthoff e P.J.Elving, eds.), 8 (parte 1), Interscience, (1968)
- 23) J.J. CHRISTENSEN e R.M. IZATT, "Enthalpimetry" in "Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry" (H.A.O.Hill e P. Day, eds.) interscience, (1968)
- 24) J. JORDAN e P.W. CARR, "Enthalpimetry" in "Analytical Calorimetry" R.S. Porter e J.E. Johnson, eds., Plenum Press, (1968)
- 25) J. JORDAN, "Enthalpimetry" in "Topics in Chemical Instrumentation", (G.W.Ewing, ed.), Chem. Ed.Publishing Co. (1971)
- 26) H.J.V. TYRREL e A.E. BEEZER, "Thermometric Titrimetry" Chapman and Hall, (1968)
- 27) L.S. BARK e S.M. BARK, "Thermometric Titrimetry" Pergamon Press, (1969)
- 28) D.N. HUME, J. JORDAN, Anal. Chem. 30, 2064 (1958)
- 29) G.O. PILOYAN, Dolinina, Yu. V. 21, 975 (1974)
- 30) J.J. LINGANE, Ibid, 20, 285 (1948)
- 31) J. JORDAN, T.G. ALLEMAN, Anal. Chem., 29, 9 (1957)
- 32) J.M. BELL e C.F.COWELL, J. Am. Chem. Soc., 35, 49 (1913)
- 33) J. JORDAN, W.H. DUMBAUGH JR., Anal. Chem., 31, 210 (1959)
- 34) J. JORDAN, W.H. DUMBAUGH JR., Bull. Chem. Thermo. (I.U.P.A.C.), 2, Sect. A, 9 (1958)
- 35) F.J. MILLER, P.F. THOMASON, Talanta 2, 109 (1959)
- 36) P.T. PRIESTLY, W.S. SEBBORN e R.F.W. SELMAN, Analyst 90, 589 (1965)
- 37) K.L. SNYDER, Chem. Eng. Progr., 64, 75 (1968)
- 38) F. STRAFELDA e J. KROTOVA, Coll. Czech. Comm., 33, 3694 (1968)
- 39) P. LEYDET e O. ROSE, J. Chim. Phys. Physicochim. Biol., 66, 1777 (1969)
- 40) R.E. PRESS, T.A.P.P.I., 43, 464 (1965)
- 41) K.T. TOPCHIEVA, I.F. MOSKOVSKAYA e N.A. DOBROKHOTOVA, Kinētika e Kataliz, 5, 910 (1964)
- 42) I. SAJO, Interchem., 18, 30 (1969)
- 43) I. SAJO, J. Therm. Anal., 1, 349 (1969)
- 44) I. SAJO, Epitoanyag, 22, 274 (1970)
- 45) I. SAJO e B. SIPOS, Vöhaszat, 101, 484 (1968)
- 46) I. SAJO e B. SIPOS, Z. Anal. Chem., 221, 23 (1966)
- 47) H.J. KEILY e D.N. HUME, Anal. Chem., 36, 543 (1964)
- 48) I. SAJO, Magy. Kem. Foly., 75, 1 (1969)
- 49) J. RONDEAU, M. LEGRAND e R.A. PARIS, Cr. Hebd. Seanc. Acad. Sci. Paris, 263, 579 (1966)
- 50) P.W. CARR, Anal. Chem., 43, 756 (1971)
- 51) T. KISS, Fresenius' Z. Anal. Chem., 252, 12 (1971)
- 52) J.R. JEZOREK, Diss. Abs. B., 30, 3062 (1970)
- 53) E.J. BILLINGHAM JR. e A.H. REED, Anal. Chem., 36, 1148 (1964)
- 54) K.C. BURTON e H.M.N.H. IRVING, Anal. Chim. Acta, 52, 441 (1970)
- 55) M.W.BROWN, K. ISSA e A.G. SINCLAIR, Analyst, 94, 234 (1969)
- 56) I. SAJO e B. SIPOS, Radex Rundsch., (3), 178 (1968)

- 57) I. SAJO e B. SIPOS, *Zem. Kalk. Gips*, 21, 32 (1968)
- 58) T. TAKEUCHI e M. YAMAZAKI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 1263 (1969)
- 59) J. JORDAN e E.J. BILLINGHAM JR., *Anal. Chem.*, 33, 120 (1961)
- 60) I. SAJO, *Hung. Sci. Instrm.*, 14, 21 (1968)
- 61) I. SAJO, *Epitoanyag*, 21, 249 (1969)
- 62) I. SAJO, *Banyasz. Kohasz. Lapok. Kohasz.*, 102, 493 (1969)
- 63) M. P. BEN - YAIR, *Cholmers Univ. Technol. Gothenburg*, (236) 3 (1961)
- 64) I. SAJO e B. SIPOS, *Tonind-Zig. Keram. Runsch.*, 92, 88 (1968)
- 65) G. J. EWING, *Diss. Abs. B.*, 21, 1931 (1961)
- 66) I. SAJO e B. SIPOS, *Talanta*, 14, 203 (1967)
- 67) J. BARTHEL e N.G. SCHMAHL, *Z. Anal. Chem.*, 207, 81 (1965)
- 68) G. RÁDY, I. SAJO e E. KAISER, *Periodica Polytech.*, 11, 103 (1967)
- 69) P. DESCHAMPS, A. DEBURCK e Y. BONNAIRE, *Anal. Chim. Acta*, 40, 259 (1968)
- 70) I. SAJO, *Kohaszat*, 102, 89 (1969)
- 71) I. SAJO e B. SIPOS, *Proc. Anal. Chem. Conf. 3rd.*, 2, 417 (1970)
- 72) I. SAJO e J. UJVARI, *Z. Anal. Chem.*, 202, 177 (1964)
- 73) I. SAJO, *Fresenius' Z. Anal. Chem.*, 242, 165 (1968)
- 74) T. TAKEUCHI e M. YAMAZAKI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 1263 (1969)
- 75) P. MARIK-KORDA e L. ERDEY, *Talanta*, 17, 1215 (1970)
- 76) J. JORDAN, J. MEIER, E.J. BILLINGHAM JR., e J. PENDEGAST, *Nature*, 187, 318 (1960)
- 77) J. JORDAN, J. MEIER, E.J. BILLINGHAM JR., e J. PENDEGAST, *Anal. Chem.*, 32, 651 (1960)
- 78) I. SAJO e B. SIPOS, *Mikrochim. Acta*, 248 (1967)
- 79) H. PERCHEC e B. GILOT., *Bull. Soc. Chim. Fr.*, (3), 619 (1964)
- 80) G.J. EWING e C.J. MAZAC, *Anal. Chem.*, 38, 1575 (1966)
- 81) P. W. CARR, *Diss. Abs. B.*, 31, 1774 (1970)
- 82) V. J. VAJGAND e F.F. GAAL, *Talanta*, 14, 345 (1967)
- 83) V. J. VAJGAND e F.F. GAAL, *Lj. Zrnica, S.S. BRUSIN e D. VELIMIROVIC*, *Proc. Anal. Chem. Conf. 3rd.*, 2, 443 (1970)
- 84) G. A. VAUGHAN e J.J. SWITHENBANK, *Analyst*, 90, 594 (1965)
- 85) H.J.V. TYRREL, *New Sci.*, 37, 300 (1968)
- 86) G.A. VAUGHAN e J.J. SWITHENBANK, *Analyst*, 92, 364 (1967)
- 87) T. TAKEUCHI e M. YAMAZAKI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74, 1115 (1971)
- 88) T. TAKEUCHI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 74, 2048 (1971)
- 89) T. TAKEUCHI e M. YAMAZAKI, *Kogyo Kagaku Zasshi*, 72, 1500 (1969)
- 90) E.J. FORMAN e D. N. HUME, *Talanta*, 11, 129 (1964)
- 91) C. J. QUILTY, *Anal. Chem.*, 39, 666 (1967)
- 92) J. J. CRISTENSEN, D.P. WRATHALL e R. M. IZATT, *Anal. Chem.*, 40, 175 (1968)
- 93) L.D. HANSEN e E. A. LEWIS, *Anal. Chem.*, 43, 1393 (1971)
- 94) M. A. MARINI, R.L. BERGER, D.P. LAM e C.J. MARTIN, *Anal. Biochem.*, 43, 188 (1971)
- 95) P.K. PANDAYA e B.C. HALDAR, *J.Sci. Ind.Res. (India)*, 21B, 503, (1962)
- 96) G.A. VAUGHAN e J.J. SWITHENBANK, *Analyst*, 95, 890 (1970)
- 97) F. BECKER e W. WALLISCH, *Z. Phys. Chem.*, 46, 279 (1965)
- 98) F. BECKER e A. MAELICKE, *Z. Phys. Chem.*, 55, 280 (1967)
- 99) J.J. CHRISTENSEN, R.M. IZATT e L.D. HANSEN, *Rev. Sci. Instr.*, 36, 779 (1965)
- 100) L.S. BARK e P. BATE, *Analyst*, 96, 881 (1971)
- 101) C.A. REYNOLDS e R.L. LEDSMAN, *Chem. Eng. News*, 44, (46), 35 (1966)
- 102) I.M. KORENMAN, F.R. SHEYANOVA, B.A. NIKOLAEV e O.B. ABRAMOV, *Tr. po Khim. i Khim. Technol.*, 4, 753 (1961)
- 103) R. A. HENRY, *Diss. Abs. B.*, 28, 4035 (1968)
- 104) F. L. SNELSON, W.R. ELLIS e J. VIKAULS, *Analyst*, 92, 264 (1967)
- 105) M.S. GOIZMAN, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 184, 599 (1969)
- 106) V.J. VAJGAND e F.F. GAAL, *Talanta*, 14, 345 (1967)
- 107) W.L. EVERSON e E.M. RAMIREZ, *Anal. Chem.*, 37, 806 (1965)
- 108) W.L. EVERSON e E.M. RAMIREZ, *Anal. Chem.*, 37, 812 (1965)
- 109) R.D. PARKER e T. VLISMAS, *Analyst*, 93, 330 (1968)

- 110) C. DRAGULESCU e S. POLICEC, Acad. Rep. Populare Romine, Baza Cecetari Stiint Timisoara, Studii Cercetari Chim., 9, 33 (1962)
- 111) D.E. MONN, Diss. Abs. B. 26, 6998 (1966)
- 112) L.D. HANSEN e E.A. LEWIS, J. Chem. Thermod., 3, 35 (1971)
- 113) E.W. WILSON JR. e D.F. SMITH, Anal. Chem., 41, 1903 (1969)
- 114) J.J. CHRISTENSEN, J.H. RYTTING e R.M. IZATT, J. Chem. Soc.(A), 861 (1969)
- 115) R.F. RAFFA, M.J. STERN e L. MALPEIS, And. Chem., 40, 70 (1968)
- 116) D.W. ROGERS, Anal. Chem., 43, 1468 (1971).
- 117) S. BRUCKENSTEIN e N.E. VANDERBORGH, Anal. Chem., 38, 687 (1966)
- 118) W.A. ALEXANDER, C.J. MASH e A. MCAULEY, Analyst, 95, 657 (1970)
- 119) E. POPPER, L. ROMAN e P. MARCU, Talanta, 11, 515 (1964)
- 120) J.C. WASILEWSKI e C.D. MILLER, Anal. Chem., 38, 1750 (1966)
- 121) L. ERDEY e J. MARIK, Magy. Kem. Lap, 25, 584 (1970)
- 122) T.R. CROMPTON e B. COPE, Anal. Chem., 40, 274 (1968)
- 123) P.T-S. PEI, Diss. Abs. 31B, 3227 (1970)
- 124) J. JORDAN, P. T-S. PEI e R.A. JAVICK, Anal. Chem., 35, 1534 (1963)
- 125) N.D. WEINER e A. FELMEISTER, Anal. Chem., 38, 515 (1966)
- 126) A.B. DELEO e M.J. STERN, J. Pharm. Sci., 53, 993 (1964)
- 127) A.B. DELEO e M.J. STERN, J. Pharm. Sci., 55, 173 (1966)
- 128) T. CURTIUS, Ber., 23, 3023 (1890)
- 129) T. MOELLER, "Química Inorgânica", Editorial Reverté, S.A., Barcelona, B. Aires, México, 1956, p. 530
- 130) ELISABETH DE OLIVEIRA, "Aproveitamento Analítico da reação de cobre (II)- azoteto, equilíbrios e dados termodinâmicos", Tese orientada por E.A. Neves, U.S.P., São Paulo, 1974.
- 131) C.A. WEST, J. Chem. Soc., 77, 705 (1900).
- 132) E.A. NEVES, ref. 133, p. 224.
- 133) E.A. NEVES, "Estudos sobre a reação de íons azoteto com cátions metálicos". Tese orientada por P. Senise, F.F.C.L. - U.S.P., São Paulo, 1966.
- 134) I.M. KOLTHOFF, E.B. SANDELL, "Textbook of Quantitative Inorganic Analysis", The Macmillan Company, New York, 1967, Third Edition, p. 542.
- 135) R. HAUL, G. UHLEN, Z. Anal. Chem., 129, 21 (1949), Apud Chem. Abstr., 43, 4603e (1949).
- 136) F. FEIGL, E. CHARGAV, Z. Anal. Chem., 74, 376 (1928), Apud Chem. Abstr., 22, 4038 (1928).
- 137) D.W. FRANCO, "Sobre a formação de complexos do pseudo-haleta 1, 2,3,4- tiatriazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso", Tese orientada por E.A. Neves, Instituto de Química, U.S.P., 1972.
- 138) J.F. REITH, J.H.A. BOUWMAN, Pharm.-Weekblad, 67, 475 (1930), Apud Chem. Abstr., 24, 39688 (1930)
- 139) R.G. CLEM, E.H. HUFFMAN, Anal. Chem., 37, 366 (1965).
- 140) J.H. MEULEN, VANDER, Rec. Trav. Chim., 67, 600 (1948) Apud Chem. Abstr., 43, 1288 e (1944).
- 141) E. KREJSONÁ, W. SIMON, J. ZYKA, Chem. Listy, 51, 1764 (1957), Apud Chem. Abstr., 52, 959j (1958)
- 142) E.L. GROVE, R.S. BRAMAN, H.F. COMBS, S.B. NICHOLSON, Anal. Chem. 34, 682 (1962)
- 143) W.R. BIGGS, W.R. GASER, Anal. Chem., 44, 1870 (1972)
- 144) L.P. PEPKOWITZ, Anal. Chem., 24, 900 (1952).
- 145) R. HAUL, E. SCHOLZ, Naturwissenschaften, 32, 294 (1944), Apud Chem. Abstr., 40, 2764 (1966).
- 146) R. HAUL, E. SCHOLZ, Z. Elektrochem, 52, 226 (1948). Apud Chem., 44, 54 (1950).

- 147) J.I. BRYANT, M.D. KEMP., U.S. Army Engineer Research and Development Laboratories, Fort Belvoir, Va.-Anal. Chem., 32, 758 (1960).
- 148) J. MASEK, Collection Czechoslov. Chem. Commun., 25, 3137 (1960), Apud Chem. Abstr., 56, 6662 (1962).
- 149) R. SCHRADER, G. PRETZSCHER, Talanta, 13 (8), 1105 (1966).
- 150) A.L.J. RAO, B. PERRI, Fresenius Z. Anal. Chem., 248, 33 (1969)
- 151) G.S. JOHAR, Talanta, 19, 1461 (1972).
- 152) J. DZIEGIEC, H. IGNACZAK, Soc. Sci. Lodz. Acta Chim., 16, 69 (1971), Apud Chem. Abstr., 76, 94178 h (1972).
- 153) V.V. BARDIN, Y.M. KALMYKOV, V.N. TOSTAVOSOV, O.F. SCHATUSKOV, Izv. Vyssh. Ucheb. Zaved, Khim, Khimtekhnol., 14 (10), 1496 (1971), Apud Chem. Abstr., 76, 67815g (1972).
- 154) ORION RESEARCH, Analytical Methods Guide, Orion Research Incorporated, U.S.A., 1973, Fifth Edition, p. 13.
- 155) A. BLUM, Z. ZAGORSKI, B. PAWELL, K. ROMAN, Chem. Anal., 18, 157 (1973), Apud Chem. Abstr., 79, 26822a (1973)
- 156) E.C. ROBERTSON, R. RASPET, J.H. SWARTZ e M.E. LILLARD, Geological Survey Bulletin 1203-B, U. S. Government Printing Office, Woshington, D.C.
- 157) Idem ref. 133.
- 158) I.M. KOLTHOFF, ref. 134, p. 522.
- 159) I.M. KOLTHOFF, ref. 134, p. 528.
- 160) J.F. COLTZEE, Treatise on Analytical Chemistry, ed. by I.M. Kolthoff and P.J. Elving, Part II, V.3, Interscience publishers, Inc., New York, 1961.
- 161) I.M. KOLTHOFF, ref. 134, p. 314.