

Solange Lima Pacheco e Roberto Tokoro - Instituto de Química da USP - Cx.P. 20780 - CEP 01408 - São Paulo - SP - Brasil

**Abstract**

Azide complex of zinc(II) is reduced in polarography according a diffusional pattern. This behavior afforded to study the complex formation by polarography. The ionic strength was 2,0 M with NaClO<sub>4</sub> and temperature kept constant at (25 ± 0,5)°C. Computational non-linear regression program was developed on De Ford - Hume method. The azide concentration was modified from zero up to 2,0 M. Three complex species were found: Zn(N<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, β<sub>1</sub> = 10; Zn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, β<sub>2</sub> = 1,6 × 10<sup>2</sup> and Zn(N<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, β<sub>3</sub> = 1,5 × 10<sup>3</sup>.

**Introdução**

A literatura cita a coordenação do ânion azoteto com vários ions metálicos e particularmente com os metais da primeira fila de transição, merecendo destaque a formação de azido complexo de zinco(II). As suas constantes de estabilidade foram determinadas potenciometricamente<sup>(1)</sup>. Frente à menção na literatura de que este complexo se reduz reversivelmente no E.G.M., resolveu-se estudar polarograficamente a sua formação.

As constantes de estabilidade do complexo de azoteto de Zn(II) estão sendo determinadas em solução aquosa a 25°C e a força iônica constante (2 M) em meio de perclorato de sódio, utilizando o método de De Ford e Hume. Este método está sendo empregado em conjunto com um programa computacional que determina os β e calcula os F(X), fazendo a otimização da função não-linear pelo método dos mínimos quadrados. O programa ainda fornece a concentração de ligante livre, [X], o número médio de ligante, o gráfico do E<sub>1/2</sub> vs [X], e a curva de distribuição das espécies.

**Parte Experimental**

As determinações do E<sub>1/2</sub> do Zn(II) em diferentes concentrações de azoteto, foram realizadas preparando-se duas soluções, A e B. A solução A foi preparada diretamente na cela polarográfica, tipo H, de três compartimentos, referencial de E.C.S. (NaCl). As soluções reagentes sofreram tomadas de alíquotas adequadas empregando uma bureta de pistão Metrohm E-274 de 5 mL. A sua composição final era constituída de Zn<sup>2+</sup> 1,003 × 10<sup>-3</sup> M, HN<sub>3</sub> 0,1612 M, NaClO<sub>4</sub> 1,858 M. A solução B foi preparada em um balão de 10 mL, fechado com uma rolha contendo dois pequenos orifícios para a entrada de capilares, um para o nitrogênio e outro para a bureta de pistão que foi usada no preparo da solução. Sua composição era de Zn<sup>2+</sup> 1,003 × 10<sup>-3</sup> M, HN<sub>3</sub> 0,1612 M, NaN<sub>3</sub> 1,998 M. Todas as soluções foram borbulhadas antecipadamente para a eliminação de oxigênio. A ordem de adição dos reagentes para o preparado da solução de trabalho foi importante, onde o NaN<sub>3</sub> foi adicionado por último. O procedimento operacional constituiu em adicionar a solução B em pequenos incrementos sobre a solução A da cela, utilizando um capilar adaptado à bureta numa extremidade e na outra à cela através da rolha própria. A cada adição, a solução da cela era borbulhada cuidadosamente com nitrogênio para homogeneizar. A concentração analítica de azoteto foi variada de 0 a 2,0 M. Logo após cada adição foram realizados os polarogramas e o E<sub>1/2</sub> de precisão foi determinado conforme Meites<sup>(2)</sup> na técnica DC convencional. A operação foi repetida com outra solução cuja constituição foi: Zn<sup>2+</sup> 1,003 × 10<sup>-3</sup> M, HN<sub>3</sub> 0,1612, NaN<sub>3</sub> 1,009 M e NaClO<sub>4</sub> 0,8414 M.

**Resultados**

O processo de eletrodo do Zn(II) em NaClO<sub>4</sub> e em NaN<sub>3</sub> pode ser considerado governado por difusão. Os critérios de caracterização utilizados foram: a) as ondas de pulso normal e pulso reverso, que se mostraram praticamente sobreponíveis; b) dependência da corrente com a variação

do "pulse width" na técnica de pulso normal, onde foi obtida uma família de retas ao longo da onda e no seu patamar. Estes resultados estão de acordo com o encontrado por Moussa<sup>(3)</sup>, que determinou a constante de velocidade padrão para o sistema Zn(II)/azoteto por medidas de impedância faradaica obtendo K<sub>s</sub> = 7,5 × 10<sup>-3</sup> cm/s.

O valor do E<sub>1/2</sub><sup>o</sup> do metal não complexado, -0,6620 V, e os diferentes valores dos E<sub>1/2</sub><sup>c</sup> do metal complexado, para cada concentração analítica de azoteto forneceram os dados para o cálculo de F<sub>o</sub>(X), conforme:

$$F_o(X) = \text{antilog} [16,9734 \cdot n (E_{1/2}^o - E_{1/2}^c)]$$

Utilizando-se a função de Ledon e o cálculo computacional para a otimização da função, foi achado um conjunto de constantes globais, β. Com os valores de β e empregando a função  $\bar{n}$  de Bjerrun foram encontradas as concentrações de azoteto de equilíbrio. Os calculos foram repetidos até que se obtivessem valores concordantes de β, achando-se três espécies complexas:

$$\begin{aligned} \beta_1 &= 9,956 \quad M^{-1} \\ \beta_2 &= 1,557 \times 10^2 \quad M^{-2} \\ \beta_3 &= 1,503 \times 10^3 \quad M^{-3} \\ \text{desvio padrão} &= 3,557 \times 10^{-3} \end{aligned}$$

com os valores das constantes foi feita a curva de distribuição das espécies.

A literatura traz alguns trabalhos de determinação das constantes de estabilidade do sistema zinco(II)/azoteto que estão resumidos no quadro abaixo.

β <sub>1</sub>	β <sub>2</sub>	β <sub>3</sub>	β <sub>4</sub>	Método	Ref.
3	15,5	----	----	pot.	Banerjee (4)
8,0	22	220	780	pot.	Almeida Neves (1)
5,73	21	145	280	pot.	Ahrland (5)
9,96	156	1503	----	pot.	presente trabalho

Agradecimentos: CNPq

**Referências Bibliográficas**

(1) Almeida Neves, E.F., Sant'Agostino, L.; Anal. Chim. Acta(1970), **49**, 591.  
 (2) Meites, L.; "Polarographic Techniques", Interscience Publishers, New York (1955).  
 (3) Moussa, A.A., Abou Romia, M.M., Taib Heikal, F. El., Electrochim. Acta (1970), **15**, 1391.  
 (4) Banerjee, D., Singh, I.P.; Jour. Indian Chem. Soc. (1962), **39**, 5, 353.  
 (5) Ahrland, S., Avsar, E.; Acta Chem. Scand. (1975), **A29**, 890.