

COMUNICAÇÃO PRELIMINAR

MEDIDAS DE CONCENTRAÇÃO HIDROGENIÔNICA. MODIFICAÇÃO DO DISPOSITIVO DE SILLÉN et al.

C. V. Melios, M. Molina e L. C. Luchiarri,

Instituto de Química, UNESP, C.P. 174
14800 - Araraquara, SP, Brasil.

I. INTRODUÇÃO

Para a determinação de constantes de equilíbrio estequiométricas a partir de medidas de pH em sistemas cuja reação se dá com variação da acidez do meio, é fundamental o uso de técnicas que permitam a medida do "pH formal", ou pH, definido como sendo igual a $-\log h$, onde h representa a concentração em íon hidrogênio livre. Em 1909, Sørensen (1) sugeriu a determinação de pH a partir de medidas de força eletromotriz da célula: Pt; H₂(g), Sol.X | ponte salina | KCl 0,1M, Hg₂Cl₂; Hg. Posteriormente, principalmente com o desenvolvimento do eletrodo de vidro, surgiu a possibilidade de obter valores de pH mediante transformação do pH medido ($\text{pH} = \log a_{\text{H}^+}$), com o prévio conhecimento do coeficiente de atividade do íon hidrogênio no meio utilizado e do pH de soluções também usadas como padrões, o que implicava na aplicação de fórmulas deduzidas da teoria de Debye-Hückel, entre outros inconvenientes. Em todas essas téc-

nicas supunha-se praticamente nulo o potencial de junção quando se empregava uma ponte salina, desde que o eletrolito inerte fosse adequado e de concentração suficiente elevada. Entretanto, na prática, origina-se um potencial de junção cuja natureza e grandeza são de difícil determinação.

Em 1953, Biedermann e Sillén (2) propuseram uma célula munida duma ponte salina "tipo Wilhelm" (3), que permite determinar o potencial de junção em função da composição do meio. Posteriormente, Rossotti et al. (4), entre outros autores, empregaram esse tipo de célula para o estudo de equilíbrios em solução. Embora as medidas realizadas com esse dispositivo permitam determinar pH com exatidão, na prática, na maioria dos laboratórios onde trabalha-se com acidez de soluções, continua-se preferindo o uso de uma combinação de eletrodos de vidro e calomelano (5), padronizada com tampões de pH (ou p_H) conhecido. Nesses procedimentos opta-se pela simplicidade em detrimento da exatidão.

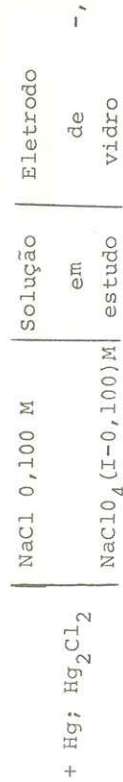
Na presente comunicação relatam-se experiências que visam conciliar a conveniência do uso de dupla de eletrodos (vidro e calomelano) com a exatidão do método descrito por Biedermann e Sillén (2). O procedimento estabelecido foi aplicado visando-se a determinação das constantes de protonação da glicina e das constantes de estabilidade dos complexos formados no sistema do referido ligante com perclorato de cobre (II), em meio aquoso, a 25°C e força iônica 0,500M.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as substâncias utilizadas no presente trabalho foram de pureza analítica. Os percloratos metálicos foram obtidos e suas soluções preparadas e padronizadas conforme anteriormente descrito⁽⁶⁾. Para a preparação das soluções usou-se sempre água desionizada.

As soluções matriz de glicina foram obtidas por pesagem direta do produto C. Erba (seco até peso constante) dissolvido e conveniente diluição. As soluções de hidróxido de sódio foram padronizadas potenciométricamente, por titulação com ftalato ácido de potássio. As de ácido perclórico foram padronizadas pelo mesmo método, utilizando-se uma solução titulante de hidróxido de sódio.

As medidas de força eletromotriz (f.e.m.) foram realizadas com o auxílio de aparelho "Metrohm", mod. E512, utilizando a cela abaixo esquematizada. (cela 1), equipada com dispositivo de circulação de água termostaticada a $25 \pm 0,059^\circ\text{C}$ (circulador "Forma Scientific", mod. 2095):



em que I representa a força iônica fixada para as medidas.

As medidas de volume foram feitas mediante o uso de buretas de pistão "Metrohm", mod. E274, munidas de cilindros adequados.

Todas as experiências envolvendo manipulação de solu-

ções e medidas foram realizadas em sala de ambiente condicionado, com temperatura de $25 \pm 1^\circ\text{C}$.

As computações foram executadas com o auxílio de uma calculadora "Hewlett-Packard", mod. 9810A, mediante a aplicação de programas adequados.

As determinações de pH foram realizadas a partir de medidas de f.e.m. obtidas com a cela 1, segundo o método descrito por Rossotti et al.^(4,7).

A determinação das constantes de protonação da glicina e das variáveis de concentração, i.e., função de formação (\bar{n}) e concentração em ligante livre ($[L]$), para o sistema perclorato de cobre (II) - glicina, foram realizadas segundo o método indicado por Rossotti et al.⁽⁴⁾. Obtida a curva de formação do sistema, as constantes de estabilidade das espécies quelatadas foram computadas utilizando o método da "projeção das faixas de incerteza" (7).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os parâmetros resultantes da padronização do sistema de medidas potenciométricas, segundo o método de Rossotti et al.^(4,7), constam da Tabela I.

Como pode ser constatado, os valores de $E_H^{O'}$ independem praticamente da presença de metal, dentro dos limites estudados. A dependência do potencial de junção (E_j) com a acidez do meio ($X=E_j/h$) diminui com a concentração metálica. O valor de pK_w foi obtido mediante a expressão⁽⁴⁾:

$$-pK_w = \frac{E_{OH}^{O'} - E_H^{O'}}{59,15}$$

TABELA I

Parâmetros referentes à padronização do sistema de medidas esquematizado na Cella 1.

$I = 0,500M (NaClO_4)$; $t = 25 \pm 0,05^\circ C$.

$C_M (mM)$	$E_H^{O'} (mV)$	$X_H (mV.M^{-1})$	$E_{OH}^{O'} (mV)$	$X_{OH} (mV.M^{-1})$	pK_w
0	315	110	491	0	13,63
5	313	84	-	-	-
10	313	45	-	-	-
15	313	43	-	-	-

Obs. : $E^{O'}$ e X são, respectivamente, os coeficientes linear e angular das retas de calibração. Os índices H e OH referem-se às zonas ácida e alcalina, respectivamente.

Rossotti et al. (4) estudaram o sistema perclorato de cobre (II)-glicina, utilizando a cela abaixo esquematizada (cela 2), munida duma ponte "tipo Wilhelm" (3) :

+ Ag	AgClO ₄ 0,01M	Solução em estudo	Eletrodo de vidro
	LiClO ₄ 0,49M		

Os valores encontrados pelos citados autores para X_H e pK_w ($C_M = 0$) foram, respectivamente, $139 mV.M^{-1}$ e $13,57$.

Os resultados obtidos para as constantes de protonação da glicina (β_n^H) e para as constantes de estabilidade das espécies quelatadas do sistema em estudo, juntamente com os obtidos pelos autores acima citados (4), constam da Tabela II.

TABELA II

Constantes de equilíbrio do sistema $Cu(ClO_4)_2$ -glicina. Solução aquosa. $I=0,500M(NaClO_4)$.

$t = 25 \pm 0,05^\circ C$.

Constantes	n	
	1	2
$\log \beta_n^H$	$9,51 \pm 0,01$	$11,90 \pm 0,02$
	$9,53 \pm 0,01(a)$	$11,91 \pm 0,02 (a)$
$\log \beta_n$	$8,05 \pm 0,02$	$14,85 \pm 0,02$
	$8,05 \pm 0,02 (a)$	$14,84 \pm 0,02 (a)$

(a)- Resultados obtidos por Rossotti et al. (4).

Como pode ser verificado através do exame Tabela II, os valores alcançados na presente investigação, utilizando a cela 1, facilmente disponível, e os obtidos por outros auto-

res⁽⁴⁾ através do dispositivo original de Biedermann e Sillén⁽²⁾, são praticamente idênticos, o que evidencia a validade da modificação proposta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. S.P.L. Sorensen, *Biochem. Z.*, 21, 201(1909); *Compt. rend. trav. lab. Carlsberg*, 8, 1 (1909).
2. G. Biedermann e L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5, 425 (1953).
3. W. Forsling, S. Hietanen e L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 6, 901 (1952).
4. G. Faraglia, F.J.C. Rossotti e H.S. Rossotti, *Inorg. Chim. Acta*, 4, 488 (1970).
5. W.A.E. McBryde, *Analyst*, 96, 739 (1971).
6. M. Molina, C.V. Melios e S. T. Viani, *Eclét. Quím.*, 1, 129 (1976).
7. F. J. C. Rossotti e H. S. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York, 1961.