

COMUNICAÇÃO PRELIMINAR

SISTEMA PERCLORATO DE COBRE (II) - GLICINA EM MEIO AQUOSO.

II - INFLUÊNCIA DA FORÇA IÔNICA.

M. Molina, C.V. Melios, M. Jafelicci

Jr. e L. C. Luchiarì.

Instituto de Química, UNESP, C.P. 174

14800 - Araraquara, SP, Brasil.

I. INTRODUÇÃO

Investigações extensivas sobre equilíbrios envolvendo α -aminoácidos e íons metálicos tiveram início após a publicação do trabalho pioneiro de Bjerrum, em 1941⁽¹⁾. Dados relativos a constantes de estabilidade dos complexos formados têm sido numerosos e freqüentemente discordantes^(2,3). Para o sistema cobre(II)-glicina, particularmente, o exame dos dados publicados revela grandes discordâncias para constantes de estabilidade determinadas em condições experimentais praticamente idênticas⁽⁴⁾; o mesmo pode-se afirmar relativamente às constantes de protonação da glicina^(2,3). Na maioria dos casos, listam-se as constantes sem efetuarem-se considerações mais profundas sobre a possível origem das divergências. Poucas são as publicações que apresentam alguns comentários críticos⁽⁵⁻⁷⁾. São apontadas como principais fontes de erro a inadequação dos

procedimentos experimentais e o emprego de métodos de computação imprópriamente escolhidos, constatando-se, não raro, a ocorrência simultânea de ambos os fatores.

No presente trabalho, as constantes de protonação da glicina, assim como as constantes de estabilidade dos quelatos formados no sistema perclorato de cobre(II)- glicina foram determinadas a 25°C e a tres forças iônicas (0,100; 0,500; 1,00M, ajustadas com perclorato de sódio), procurando-se conferir elevado rigor tanto no que se refere à obtenção dos dados experimentais como à computação das constantes a partir dos mesmos. Para fins de comparação, as referidas constantes foram determinadas aplicando-se alguns dos procedimentos experimentais mais freqüentemente adotados pela maioria dos autores. Os resultados obtidos são confrontados com os que constam da literatura, determinados à mesma temperatura e idênticas forças iônicas.

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Símbolos

Os seguintes símbolos são usados:

β_n = Constante acumulativa absoluta de estabilidade da espécie CuL_n ,
 β_j^H = Constante de protonação acumulativa da espécie H_jL .
 C_H = Concentração molar total em hidrogênio dissociável.
 C_L = Concentração molar analítica em ligante.
 C_M = Concentração molar analítica de íon metálico.

f. e.m. = Força eletromotriz (mV).

h = Concentração molar em íons hidrogênio.

HL = Ligante (glicina),

I = Força iônica.

K_j^H = Constante sucessiva de protonação da espécie H_jL .

K_w = Produto iônico da água.

$[L]$ = Concentração molar em ânion do ligante livre.

\bar{n} = Número médio de ligantes unidos ao átomo central.

ph = "pH formal" = $-\log h$.

II.2. Materiais e Soluções

A preparação dos percloratos de sódio e de cobre(II), assim como a padronização de soluções matriz desses sais, realizou-se conforme procedimentos anteriormente descritos (4). A padronização de soluções matriz de glicina (C. Erba) realizou-se através de titulação com solução de hidróxido de sódio, em presença de formol (método de Sørensen). As soluções de hidróxido de sódio, livres de carbonato, empregadas em titulações potenciométricas, foram padronizadas usando-se biftalato de potássio como padrão primário e conservadas sob atmosfera de nitrogênio. Essas soluções serviram para a padronização de soluções de ácido perclórico, também empregadas em titulações potenciométricas. A demais substâncias, todas de pureza analítica, foram usadas sem ulteriores purificações.

Soluções de glicina de concentração inicial 10,00mM foram usadas para a determinação das constantes de protonação; para a determinação das constantes de estabilidade empregaram-

-se misturas de soluções de perclorato de cobre(II) ($C_M = 5-15\text{mM}$) e glicina ($C_L = 5 - 30\text{mM}$). As forças iônicas foram sempre ajustadas empregando-se perclorato de sódio.

II.3. Aparelhos

As medidas de pH e de f.e.m., foram efetuadas com o auxílio de aparelho "Metrohm", mod. E512, cuja escala de f.e.m. foi aferida empregando-se um potenciômetro "Leeds & Northrup", mod. K3; este havia sido previamente calibrado, usando-se uma pilha de Weston "Eppley" (nº de cat. 100). A máxima precisão obtida com esse aparelho é de 0,01 unidades de pH e 1mV . Os volumes foram medidos empregando-se buretas de pistão "Metrohm", mod. E274, munidas, conforme a conveniência, de cilindros de 5,00 ou 20,00 ml. O recipiente de medidas foi mantido a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$, empregando-se um banho de circulação termostatizado "Forma Scientific", mod. 2095. Todas as experiências realizaram-se em sala mantida $25 \pm 1^\circ\text{C}$. As computações foram desenhadas através da utilização de uma calculadora eletrônica "Hewlett-Packard", mod. 9810A, mediante a aplicação de programas adequados.

II.4. Métodos

As constantes de protonação do ligante (computadas a partir de dados de C_H , h , C_L e K_W), assim como as variáveis de concentração, \bar{n} e $[L]$ (obtidas para misturas de perclorato de cobre e glicina, através de dados de C_M , C_L , C_H , h e β_J^H), foram determinadas conforme descrito por Rossotti et al. (8). A partir das referidas variáveis de concentração, as constantes de esta

bilidade foram computadas aplicando-se o método da "projeção de faixas de incerteza" (9).

Os valores de h foram determinados, alternativamente, através dos seguintes procedimentos:

(A) - Medindo-se a f.e.m. da cela:

+H _g , Hg ₂ Cl ₂	NaCl 0,100M	Solução em estudo	Eletrodo de vidro
	NaClO ₄ (I=0,100)M		

A partir dessas medidas, obtêm-se os valores correspondentes de h , conforme descrito por Rossotti et al. (8,10). Esse método permite ainda a determinação de K_W .

(B) - Medindo-se diretamente o pH da solução em estudo através da cela indicada em (A). A escala de pH do aparelho é inicialmente calibrada empregando-se tampão acetato de pH conhecido, com força iônica idêntica à da solução em estudo. Os valores de pH obtidos são corrigidos por meio de uma curva de calibração estabelecida através de uma titulação potenciométrica ácido-base (11,12).

(C) - *idem* procedimento (B), exceto no que diz respeito à calibração, que é realizada empregando-se unicamente o tampão acetato.

(D) - Medindo-se diretamente o pH da solução em estudo através do emprego de um eletrodo combinado (vidro e Ag/AgCl) "Metrohm", mod. EAL25, no qual a solução de cloreto de potássio 3M foi substituída por uma de cloreto de sódio, de idêntica concentração, visando-se diminuir os potenciais de junção e evitar

a precipitação de perclorato de potássio na solução em estudo. A calibração prévia da escala de pH do aparelho foi realizada unicamente com o auxílio de uma solução tampão de biftalato de potássio, $I = 0,100M$, de pH conhecido.

Pela descrição desses procedimentos, verifica-se nitidamente que a maior exatidão na medida de h é esperada empregando-se o procedimento (A), e a menor através do (D).

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os valores de pK_w , obtidos através do procedimento (A) foram 13,65, 13,60 e 13,60, para as forças iônicas 0,100, 0,500 e 1,00M, respectivamente. As constantes de protonação da glicina e as constantes de estabilidade dos quelatos ML_n , para os valores de força iônica acima mencionados, encontram-se nas Tabelas I e II.

TABELA I

Constantes de Protonação da Glicina
($t = 25^\circ C$)

I (M)	Método de determinação de h	$\log K_1^H$	$\log K_2^H$
0,100	A	$9,64 \pm 0,01$	$2,34 \pm 0,01$
0,500	A	$9,51 \pm 0,01$	$2,39 \pm 0,01$
1,00	A	$9,56 \pm 0,02$	$2,36 \pm 0,01$
0,100	B	$9,57 \pm 0,01$	$2,20 \pm 0,01$
0,100	C	$9,47 \pm 0,01$	$2,38 \pm 0,01$

TABELA II

Constantes de Estabilidade de quelatos formados no sistema $Cu(ClO_4)_2$ - glicina ($t = 25^\circ C$).

I (M)	Método de determinação de h	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$
0,100	A	$8,15 \pm 0,01$	$15,02 \pm 0,01$
0,500	A	$8,05 \pm 0,005$	$14,85 \pm 0,01$
1,00	A	$8,02 \pm 0,02$	$14,79 \pm 0,03$
0,100	B	$8,23 \pm 0,01$	$15,15 \pm 0,01$
0,100	C	$8,10 \pm 0,02$	$14,86 \pm 0,02$
0,100	D	$8,05 \pm 0,02$	$14,79 \pm 0,02$

Observando-se os valores determinados pelo procedimento (A), contidos nas tabelas, verifica-se que as constantes de estabilidade diminuem à medida que eleva-se a força iônica do meio, em comportamento similar ao revelado para a maioria dos sistemas complexos. O mesmo comportamento não é verificado para as constantes de protonação. Comparando-se as constantes obtidas através do procedimento citado, com as obtidas mediante outros procedimentos, detectam-se diferenças bastante significativas; é fácil verificar que os procedimentos (B) (C) e (D), menos refinados, conduzem geralmente a valores mais

baixos para as constantes. As citadas diferenças poderiam explicar, pelo menos em parte, as discordâncias registradas na literatura (2-4)

Julga-se que os valores obtidos através de medidas de f.e.m. estejam revestidos de maior confiabilidade devido, principalmente, à maior exatidão inerente ao método que dá acesso às concentrações hidrogeniônicas vigentes nos sistemas. As referidas concentrações foram determinadas através, do método recomendado por Sillén et al.⁽¹³⁾, que tem sido utilizado por outros autores (8,10), substituindo-se apenas a cela "tipo Wilhelms" por um par de eletrodos (vidro e calomelano). A validade dessa modificação foi evidenciada através de dados colhidos neste laboratório⁽¹⁴⁾. Além disso, é boa a precisão associada às constantes verificando-se, ainda, que é excelente a sua compatibilidade com os dados experimentais.

Para os resultados alcançados a forças iônicas 0,100 e 0,500M verifica-se boa concordância com os selecionados através de uma avaliação crítica dos valores publicados até 1974⁽⁷⁾. Para $I = 0,500$, particularmente, os valores obtidos na presente investigação estão em excelente concordância com os fornecidos por Rossotti et al.: $\log K_1^H = 9,53 \pm 0,01$, $\log K_2^H = 2,39 \pm 0,01$, $\log \beta_1 = 8,05 \pm 0,02$ e $\log \beta_2 = 14,84 \pm 0,04$ (8), que parecem ter sido obtidos com elevado rigor experimental. Para $I = 1,00M$, constam da literatura apenas os trabalhos de Pâris et al. (15-17) que empregaram métodos potenciométricos e espectrofotométricos. Os valores encontrados por esses autores foram: $\log K_1^H = 9,65 - 9,80$

$\log K_2^H = 2,45 - 2,50$; $\log \beta_1 = 8,29 - 8,33$ e $\log \beta_2 = 15,20 - 15,30$. Essas cifras estão em marcante discordância com as obtidas nesta investigação. Numa das publicações⁽¹⁷⁾, os valores registrados são $\log \beta_1 = 8,30$ e $\log \beta_2 = 15,27$. Conforme já mencionado⁽⁴⁾ tanto as condições experimentais como o método de computação adotados no referido trabalho revelam-se inadequados; verificou-se, inclusive, que não há compatibilidade entre as constantes publicadas e os dados experimentais que as originaram⁽¹⁸⁾. Em trabalho anterior, realizado neste laboratório⁽⁴⁾, o sistema foi estudado também espectrofotometricamente, à mesma temperatura e força iônica; os valores encontrados foram: $\log \beta_1 = 8,10 \pm 0,02$ e $\log \beta_2 = 14,92 \pm 0,04$, que estão em melhor concordância com os atualmente obtidos, principalmente tendo-se em conta que os métodos espectrofotométricos são inconvenientes para o estudo do sistema em questão.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. Bjerum "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase and Son, Copenhagen, 1941.
2. L. G. Sillén e A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special Publication 17, The Chemical Society, London, 1964.
3. L. G. Sillén e A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special publication 25, The Chemical Society, London, 1971.
4. M. Molina, C.V. Melios e S.T. Viani, Eclét. Quím. 1, 129 (1976).

5. H. Irving e H. S. Rossotti, *J. Chem. Soc.*, 3397 (1953).
6. A. Gergely, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 59, 309 (1969).
7. A.E. Martell e R. M. Smith, "Critical Stability Constants", vol. 1 (Amino Acids), Plenum Press, N. York, 1974.
8. G. Faraglia, F. J.C. Rossotti e H. S. Rossotti, *Inorg. Chim. Acta*, 4, 488 (1970).
9. F. J. C. Rossotti e H. S. Rossotti, *J. Phys. Chem.* 63, 1041 (1959).
10. H. S. Rossotti, *Talanta*, 21, 809 (1974).
11. H. M. Irving, M.G. Miles e L.D. Pettit, *Analyt. Chim. Acta*, 38, 475 (1967).
12. W. A. E. McBryde, *Analyst*, 94, 337 (1969); 96, 739 (1971).
13. G. Biedermann e L. G. Sillén, *Arkiv Kemi*, 5, 425 (1953).
14. C.V. Melios, M. Molina e L.C. Luchiari, *Eclét. Quím.* 2 (em publicação).
15. R. P. Martin e R. A. Paris, *Bull. Soc. Chim. France*, 570 (1963).
16. M. Bonnet, R. P. Martin e R. A. Paris, *Ibid.*, 176 (1965).
17. R. C. Mercier, M. Bonnet e M.R. Paris, *Ibid.*, 2926 (1965).
18. M. Molina e C.V. Melios, trabalho a ser publicado.