

SOBRE A INTERAÇÃO DO ÍON COBRE (II) COM
AMINOÁCIDOS DE IMPORTÂNCIA BIOLÓGICA — I.
SISTEMA PERCLORATO DE COBRE (II) — GLICINA, EM
MEIO AQUOSO

M. Molina, C. V. Melios e S. T. Viani*

Departamento de Química, F. F. C. L. Araraquara,
Caixa Postal 174, 14.800 Araraquara, S. P.

RESUMO

Estudou-se, por via espectrofotométrica o sistema da glicina com o íon Cu(II) , em solução aquosa a 25°C , força iônica $1,000\text{ M}$ (NaClO_4) e a três valores de p[H] (2,60; 3,80 e 5,00). Os valores de Z e de concentração total em glicina livre foram obtidos através do método das "soluções correspondentes" e, a partir delas (utilizando os métodos das extrapolações de Fronaeus, das extrapolações lineares de Rossotti e da "projeção de faixas de incerteza"), as constantes estequiométricas absolutas de estabilidade das espécies quelatadas CuL^+ e CuL_2 , (β_n), foram determinados e seus valores comparados com os relatados na literatura. A maior compatibilidade entre os valores das constantes e os dados experimentais, foi verificada a $\text{p[H]} = 3,80$ ($\log \beta_1 = 8,12$ e $\log \beta_2 = 14,91$). Determinou-se, por via potenciométrica (método de Bjerrum), um valor aproximado para a constante de estabilidade da espécie CuL^-_3 ($\log \beta_3 \sim 15,9$). Encontraram-se fortes evidências da presença, em solução, de espécies protonadas e polinucleares, além das espécies binárias e mononucleares acima mencionadas. Discutem-se as vantagens e inconvenientes dos métodos empregados no estudo do sistema em questão.

ABSTRACT

The Cu(II) -Glycine System, in aqueous medium, was studied by spectrophotometry at 25°C , ionic strength 1.000M (NaClO_4) and at three p[H] values (2.60, 3.80 and 5.00). The Z and total free glycine

* — Endereço atual: Instituto de Energia Atômica, Caixa Postal, 11.049, São Paulo, S. P.

concentration pairs of values were obtained via the method of "corresponding solutions". The absolute stoichiometric stability constants of the chelated species, CuL^+ e CuL_2 (β_{10}), were calculated from these data, by applying the following computation techniques: a) Fronaeus' extrapolations, b) Rossoff's linear extrapolations, c) "projection strip". The obtained values were compared with those found in the literature. The best compatibility between the constants and the experimental data was verified at $\text{p[H]} = 3.80$ ($\log \beta_1 = 8.12$ and $\log \beta_2 = 14.91$). An approximate value for the stability constant of the CuL_3 species ($\log \beta_3 \sim 15.9$) was determined pH-metrically (Bjerrum's method). Besides the binary and mononuclear species, strong evidences pointing to the presence, in solution, of protonated and polynuclear complexes were found. Advantages and limitations of the methods used for the study of the system under consideration are discussed.

INTRODUÇÃO

Sabe-se, há muito tempo, que certas substâncias normalmente presentes em materiais biológicos (por exemplo, aminoácidos, proteínas, porfirinas e purinas) formam complexos estáveis com íons metálicos [1,2]. O fato verificado por Klotz e Fiess [3] de que a glicina compete, com sucesso, pelos íons cobre (II), em presença de excesso de soroalbumina, sugere que a afinidade desse aminoácido pelo referido íon metálico desempenha importante papel no metabolismo do mesmo [4].

Assim sendo, torna-se desejável, em geral, conhecer quantitativamente:

- a. A afinidade de cada complexante de ocorrência natural por íons metálicos;
- b. A afinidade de cada metal, de importância biológica, por vários agentes complexantes, inclusive substâncias com propriedades antibióticas para organismos vegetais e animais [5-8].

Com a finalidade de, principalmente, atingir esses objetivos, as constantes de estabilidade de sistemas envolvendo íons metálicos e diversas substâncias de importância biológica foram determinadas [1, 2, 9, 10]. Particularmente, sistemas sais de cobre (II)-glicina foram objeto de numerosas investigações [11-17]. Para esse sistema os estudos quantitativos foram realizados, em sua maioria, assumindo-se a existência de apenas duas espécies complexas em solução, i.e., $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})^+$ e $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_2$. As determinações em meio

aquoso foram realizadas no intervalo de temperatura 0,35 — 48,8°C; força iônica (I) no intervalo 10^{-3} — 1 M (ajustada empregando vários sais, e.g., NaClO_4 , NH_4ClO_4 , LiClO_4 , KNO_3 , KCl , K_2SO_4 , KH_2PO_4). Os valores apresentados para os logaritmos das constantes acumulativas de estabilidade ($\log \beta_n$) variaram nos intervalos 6,51-8,61 ($\log \beta_1$) e 13,10-15,95 ($\log \beta_2$). Constantes termodinâmicas de estabilidade foram determinadas para temperaturas entre 10 e 40°C [18-21]. Constatam-se valores discordantes para determinações a uma mesma temperatura [18, 19, 21] (a 25°C, são apresentadas cifras para $\log \beta_1$ no intervalo 8,29-8,62 e, para $\log \beta_2$, o intervalo é 15,59-15,90). Determinações realizadas a 25°C e $I = 10^{-2}$ - 1 M revelaram valores de $\log \beta_1$ e $\log \beta_2$ variando respectivamente nos intervalos 6,51-8,46 e 13,10-15,30.

Concordância de resultados não tem sido, geralmente, constatada. Assim, o sistema em apreço foi estudado neste laboratório, a 25°C e a força iônica 0,100 M(NaClO_4), através de titulação potenciométrica empregando eletrôdo de vidro. As constantes de estabilidade das espécies quelatadas foram computadas conforme recomendado por Albert e Serjeant [22], havendo-se obtido os seguintes valores: $\log \beta_1 = 8,05$ e $\log \beta_2 = 14,81$. Para a mesma temperatura e força iônica (ajustada também com NaClO_4), Basolo e Chen [23] encontraram $\log \beta_1 = 8,38$ e $\log \beta_2 = 15,25$; Siegel e Griesser [24] obtiveram $\log \beta_1 = 8,26$ e $\log \beta_2 = 15,19$. Para a mesma temperatura e força iônica (ajustada com KNO_3), constam da literatura os seguintes valores para $\log \beta_1$ e $\log \beta_2$, respectivamente: 8,07 e 14,97 [25]; 8,0 e 15,3 [25]; 8,23 e 15,19 [26], 8,21 e 15,09 [17].

Alguns autores chegaram a verificar a existência de uma terceira espécie, i.e., $\text{Cu}(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO})_3^-$ e determinaram a sua constante de estabilidade [27-31]. Os valores encontrados para $\log \beta_3$ situam-se no intervalo 15,3-16,4. Keefer [18] constatou a existência, em solução aquosa, da espécie CuHL^{+2} (HL = íon híbrido da glicina) e determinou sua constante de estabilidade. Bonnet et al. [32] admitiram a existência das espécies CuHL^{2+} e CuHL^{+2} . Os equilíbrios envolvendo complexos protonados, em sistemas constituídos por Cobre (II) e outros α -aminoácidos, têm sido quantitativamente estudados [33-35].)

As constantes de estabilidade das espécies complexas formadas no sistema Cu(II)-glicina foram determinadas utilizando-se várias técnicas [11-17] (e.g., potenciometria empregando eletrôdo de vidro, de cobre ou de amálgama de cobre; polarografia, solubilidade, eletroforese em papel, troca iônica e espectrofotometria). A técnica mais extensivamente utilizada foi a de medidas potenciométricas empregando eletrôdo de vidro. As curvas de titulação que se obtêm através da aplicação dessa técnica não fornecem, geralmente, indicações sobre a

composição do sistema [36]. As computações têm sido realizadas a partir de pré-suposições, tanto no que se refere ao número de espécies complexas em solução como à sua natureza.

A espectrofotometria, nas regiões do visível e infravermelho próximo, foi empregada, principalmente, visando dados sobre a composição do sistema e natureza dos complexos formados [37-40]. Um estudo quantitativo foi realizado por Mercier *et al.* [41]. Esses autores operaram com relações molares Cu(II)-glicina de 1:4, aproximadamente, fazendo variar o pH das soluções resultantes pela adição de hidróxido de sódio ou ácido perclórico. As medidas de absorvância foram realizadas a três comprimentos de onda: 600, 625 e 650 nm. As concentrações de íon glicinato no equilíbrio foram obtidas através de medidas de pH. A força iônica do meio foi fixada em 1 M(NaClO₄) e a temperatura em 25°C. O método de Yatsimirskii [42-44] foi aplicado com o objetivo de computar as constantes de estabilidade, assumindo-se que o sistema continha apenas duas espécies quelatadas em solução (CuL⁺ e CuL₂), nas condições experimentais fixadas (os pH(s) das soluções preparadas variaram no intervalo 2,49-8,90). As constantes de estabilidade obtidas foram: $\log \beta_1 = 8,30$ e $\log \beta_2 = 15,27$ como médias dos valores calculados para os três comprimentos de onda mencionados (os valores de $\log \beta_1$ e $\log \beta_2$ variaram, respectivamente, nos intervalos: 8,25-8,36 e 15,13-15,35).

Em relação ao trabalho de Mercier *et al.* [41], diversas falhas podem ser apontadas. Assim, nos intervalos de concentração e de pH estudados, espécies protonadas e polinucleares, além de hidróxocomplexos são susceptíveis de ocorrência [8, 18, 35, 36, 45-48]. Dessa forma, as absorvâncias medidas não poderiam ser associadas somente à contribuição do íon metálico e das duas primeiras espécies quelatadas. O método de computação empregado parece ser inadequado para sistemas que envolvem complexos de alta estabilidade, conforme assinalado pelo seu próprio autor [49]. Além disso, uma apreciação crítica desse método foi recentemente apresentada por Mc Bryde [50], apresentando vários inconvenientes e desaconselhando a sua aplicação. De fato, o emprego desse método ao estudo de equilíbrios verificados em outros sistemas revelou numerosas dificuldades [51]. A baixa precisão dos valores obtidos por Mercier *et al.* [41], em função do comprimento de onda em que as medidas foram realizadas, parece refletir, em conjunto, a inadequação das condições experimentais fixadas e do método de computação das constantes, além de não ser considerada a presença de espécies outras que as simples e mononucleares. As constantes de estabilidade obtidas pelos referidos autores estão em marcante discordância com as obtidas em trabalhos executados com maior rigor experimental [13-16].

O confronto dos dados existentes na literatura revela numerosas discrepâncias e lacunas, parecendo conduzir à conclusão de que um estudo mais aprofundado do sistema Cu(II)-glicina seria justificável. Os autores do presente trabalho iniciaram um estudo do sistema em apreço, por via espectrofotométrica, abrangendo diversas condições experimentais, no que concerne a intervalos de concentração de Cu(II), glicina e pH do meio. Os objetivos principais desse estudo são os de elucidar a composição do sistema assim como determinar as constantes de formação das espécies complexas encontradas. Relatam-se, a seguir, os resultados parciais alcançados e inferências deles advindas.

II — PARTE EXPERIMENTAL

II.1 — Símbolos

Os seguintes símbolos são usados:

- A — Absorbância medida
 A_{ij} — Absorbância de uma solução de número j medida a um comprimento de onda especificado, de número i.
 b — Caminho ótico (cm)
 β_n — Constante acumulativa absoluta de estabilidade ou de formação da espécie CuL_n (M⁻ⁿ)
 β_n^p, β_n^f — Constante acumulativa aparente de estabilidade ou de formação da espécie CuL_n (M⁻ⁿ)
 $\beta_n^p, \beta_n^f \cdot f^n = \beta_n$
 C_m — Concentração total de Cu(ClO₄)₂.
 C_l — Concentração total de glicina.
 ε — Absortividade molar média = A/b.C_m (M⁻¹.cm⁻¹).
 ε_n — Absortividade molar da espécie CuL_n (M⁻¹.cm⁻¹).

f — Fator de conversão de constantes de estabilidade aparentes (dependentes da concentração hidrogeniônica) nas respectivas constantes absolutas.

$$\text{Para a glicina } f = 1 + \frac{[\text{H}^+]}{K_1} + \frac{[\text{H}^+]^2}{K_1 \cdot K_2},$$

onde

K₁ e K₂ são as constantes de protonação da glicina [22].

HL — Íon híbrido da glicina

I — Força iônica

[L]_i — Concentração de glicina livre

[L⁻] — Concentração do íon glicinato livre = [L]_i/f

- λ — Comprimento de onda (nm)
 M — Concentração molar
 n — Número de ligantes no complexo mononuclear CuL_n
 l:n — Proporção Cu(II):glicinato em espécies complexas mononucleares
 N — Valor máximo de n
 Z — Número médio de ligantes associados ao Cu(II)
 pH = $-\log a_h$ (a_h — atividade hidrogeniônica)
 p[H] = "pH formal" = $-\log [\text{H}^+]$
 R — Número de espécies absorventes em solução (refere-se à absorção de radiação)
 X_n — Funções de Fronaues [52]

II.2 — Materiais e Soluções

O perclorato de cobre foi obtido pela reação entre o hidróxicar-bonato do metal (C. Erba) e ácido perclórico p. a. ca. 30% (p/v), tomando-se a precaução de deixar algum resíduo do primeiro, impedindo-se, assim, a presença de excesso de ácido. O resíduo foi separado por filtração e o filtrado, límpido, foi evaporado até a cristalização do sal. Este foi separado por filtração, recristalizado de etanol e convenientemente seco. A padronização de soluções matriz do sal foi realizada através de dois métodos: o primeiro envolve a eletrodeposição de cobre, sobre eletrodo de platina, nas condições experimentais indicadas por Ewing [53] e o último baseia-se em titulação complexométrica com EDTA, empregando 1-(z-piridilazo)-2-naftol (PAN) como indicador [54]. Os resultados obtidos por ambos os métodos revelaram excelente concordância.

A padronização de soluções matriz de glicina (C. Erba) efetuou-se através de titulação com solução de hidróxido de sódio em presença de formol (método de Sørensen). As concentrações calculadas a partir da massa de substância empregada para o preparo das soluções e as obtidas através da referida titulação apresentaram excelente concordância, evidenciando a alta pureza do produto empregado.

O perclorato de sódio foi obtido pela neutralização do ácido perclórico com hidróxido de sódio, ambos de pureza analítica. A concentração da solução resultante foi determinada através de pesagem do resíduo obtido por evaporação de alíquota da mesma (mínimo de 12 horas, a 120°C) [55,56]. Determinações em duplicata apresentaram boa concordância.

As demais substâncias, todas de pureza analítica, foram empregadas sem posteriores purificações.

II.3 — Aparelhos

As medidas espectrofotométricas foram obtidas com o auxílio de espectrofotômetro registrador U. V. — Visível "Varian", modelo 635 M, munido de dispositivo para termostatização das cubas ("Varian", modelo 99-100011-00) conectado a um banho de circulação termostatizado "Formatem", modelo 2095, permitindo o controle da temperatura no intervalo de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Empregaram-se cubas de quartzo de 1,00 cm de caminho ótico. A aferição das escalas fotométricas do aparelho foi realizada conforme recomendado por Haupt [57]. Constatou-se que o erro relativo foi inferior a 1% para as escalas de absorbância empregadas na execução do presente trabalho.

As medidas de pH foram efetuadas com o auxílio de aparelho "Metrohm", modelo E512, equipado com eletrodo combinado (vidro e Ag/AgCl) "Metrohm", modelo E125, no qual a solução original de KCl 3H foi substituída pela de NaCl de idêntica concentração, com a finalidade de diminuir os potenciais de junção e evitar a precipitação de KClO_4 na interfase eletrodo-soluções de medida, as quais, invariavelmente, continham elevado teor de íons perclorato. Para medidas de p[H] em torno de 5, a solução padrão empregada para a calibração do pHmetro foi de ácido acético-acetato de sódio, ambos 0,100 M, I = 1,000 M (NaClO_4), t = 25°C. Essa solução tem p[H] = 4,59 e p[H] = 4,60. Para medidas de p[H] em torno de 2,5 a solução padrão empregada foi a de HClO_4 0,0100 M, I = 1,000 M, t = 25°C, havendo-se assumido para a mesma p[H] = 2,00, conforme indicado por Senise e Godinho [58]. Experimentalmente, comprovou-se que, calibrando o aparelho com a solução de p[H] = 4,60, acima referida, o valor medido para a solução de $\text{HClO}_4\text{-NaClO}_4$ é 2,00, em perfeita concordância com o valor assumido pelos autores citados.

Os ajustes de p[H] de soluções contendo $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2$ e glicina, a um valor pré-fixado, foram efetuados empregando-se soluções concentradas de NaOH ou HClO_4 , adicionados mediante pipeta capilar ou bureta "Metrohm", modelo E457 (volume máximo de 0,5 ml e precisão de $\pm 0,1 \mu\text{l}$). Com esse procedimento, visou-se minimizar alterações de valores estabelecidos para os volumes dos sistemas assim como de suas respectivas forças iônicas.

As medidas de volume foram realizadas com o auxílio de bureta de pistão "Metrohm", modelo E274, empregando-se, conforme a conveniência, cilindros de 5,00 ou 20,0 ml.

Todas as medidas que figuram no presente trabalho foram efetuadas em meio aquoso a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$ e I = 1,000 M (NaClO_4). Os valores empregados para as constantes de protonação da glicina ($K_1 =$

1,78.10⁻¹⁰ e K₂ = 3,46.10⁻³, nas referidas condições experimentais, são os fornecidos por Martin e Pâris [59].

As computações foram desenvolvidas através da utilização de uma calculadora eletrônica Hewlett-Packard, modelo 9810A, mediante a aplicação de programas adequados.

II.4 — Métodos

A determinação do número de espécies absorventes em solução foi efetuada através da aplicação do método desenvolvido por Coleman *et al.* [60]. Esses autores transformaram métodos originalmente baseados em operações com matrizes em métodos gráficos, operacionalmente mais simples, visando o objetivo acima mencionado. A interpretação das curvas obtidas pode conduzir, em casos favoráveis e dentro de certas limitações, à conclusão quanto ao número de espécies complexas no sistema em estudo. Um dos métodos estabelecidos pelos citados autores (que foi adotado no presente trabalho) consiste em medir as absorbâncias de uma série de j soluções a i comprimentos de onda, mantendo-se constante a concentração de uma das substâncias envolvidas na complexação e variando-se a outra. As absorbâncias assim obtidas (A_{ij}), quando convenientemente combinadas, fornecem pares de valores X e Y, originando as curvas acima mencionadas. As expressões de X e Y para número de espécies absorventes (R) são as seguintes: R = 1, Y = A_{ij}; X = A_{kj}, onde k é um valor particular de i, convenientemente escolhido; R = 2, Y = A_{ij} - A_{iw}; X = A_{kj} - A_{kw}, onde w é um valor particular de j assim como k é um valor particular de i, sendo ambos convenientemente escolhidos. Para R = 3,

$$Y = A_{ij} \cdot A_{kw} - A_{iw} \cdot A_{kj} / A_{iz} \cdot A_{kw} - A_{iw} \cdot A_{kz}$$

$$X = A_{it} \cdot A_{kw} - A_{iw} \cdot A_{kt} / A_{iz} \cdot A_{kw} - A_{iw} \cdot A_{kz}$$

onde k é um valor particular de i, assim como u, w e z o são de j, sendo todos esses valores convenientemente escolhidos. Para R = 1 e 2, a conclusão é positiva quando obtém-se um conjunto de retas (uma para cada i) que passem pela origem. Para R = 3, a conclusão positiva é inferida quando obtém-se um conjunto de retas, (uma para cada j) que não devem passar, necessariamente, pela origem.

As absorbtividades molares do perclorato de cobre (II) (ε₀), a diversos comprimentos de onda e valores de p[H], foram experimentalmente determinadas medindo-se as absorbâncias de uma série de so-

luções de concentrações conhecidas de substância. A partir desses dados, as referidas absorbtividades foram computadas conforme descrito por Lohman [61]. Na Tabela I encontram-se, a título de exemplo, os dados experimentais e os valores de ε₀ obtidos através dos mesmos, operando-se a p[H] = 2,60.

TABELA I

TABELA I — Dados experimentais para o cálculo de absorbtividades molares (ε₀) do Cu (ClO₄)₂.
P [H] = 2,60

C _m (mM)	λ (nm)												
	600	610	620	625	630	640	650	660	670	680	690		
30	28	36	45	51	57	71	87	106	127	149	171		
50	44	57	73	83	92	116	143	171	206	242	281		
70	61	79	102	116	130	160	198	240	288	341	395		
90	78	101	131	148	165	206	253	309	371	443	511		
110	94	125	158	179	200	250	311	378	455	540	625		
130	114	147	188	211	237	296	368	446	540	637	737		
140	122	158	201	226	255	319	395	480	582	686	794		
ε ₀	0,86	1,12	1,42	1,59	1,80	2,25	2,81	3,41	4,15	4,91	5,68		

As constantes de estabilidade de espécies 1:1 (β₁) e suas respectivas absorbtividades molares (ε₁), (estas últimas a um comprimento de onda pré-fixado), foram determinadas aplicando-se o método descrito por Rossotti e Rossotti [62] (entre outros autores). O método consiste em efetuar-se as medidas de absorbância de uma série de soluções de C₁ constante e C_m variável, cuja proporção C_m/C₁ > 1. Nessas condições, assume-se a existência da espécie 1:1 aplicando-se, então, a seguinte equação [50,55]:

$$\frac{C_m \cdot C_1}{\Delta A \cdot b} + \frac{\Delta A}{(\Delta \epsilon_1)^2} = \frac{C_m + C_1}{\Delta \epsilon_1} + \frac{1}{\Delta \epsilon_1 \beta_1} \quad (1)$$

em que ΔA = A - ε₀C_m (para os casos em que a absorbtividade molar do ligante é nula, nos comprimentos de onda escolhidos para o estudo) e Δε₁ = ε₁ - ε₀. Quando não se dispõe de uma estimativa de

ϵ_1 , valores preliminares dessa constante e de β_1 são obtidos aplicando-se a equação aproximada:

$$\frac{C_m \cdot C_1}{\Delta A \cdot b} = \frac{C_m + C_1}{\Delta \epsilon_1} + \frac{1}{\Delta \epsilon_1 \cdot \beta_1} \quad (2)$$

na qual o termo $\Delta A / (\Delta \epsilon_1)^2$ é, provisoriamente, desprezado. Supondo-se correta a hipótese de existência exclusiva da espécie 1:1, a representação gráfica do primeiro membro da equação (2) (Y) em função de $X = C_m + C_1$, deve fornecer uma reta, com inclinação $1 / \Delta \epsilon_1$ e cuja ordenada na origem será $1 / \Delta \epsilon_1 \beta_1$. A partir dos valores preliminares de ϵ_1 e β_1 , obtidos conforme especificado acima, obtêm-se as constantes refinadas aplicando-se a equação (1). Para os sistemas em que os quocientes $\Delta A / (\Delta \epsilon_1)^2$ são razoavelmente significativos, o processo é repetido até a convergência para os valores das referidas constantes.

Para o estudo espectrofotométrico dos equilíbrios envolvidos no sistema em apreço, visando-se a determinação de β_n ($n \geq 1$), os pares de valores Z e $[L]_t$ foram obtidos aplicando-se o método das "soluções correspondentes" [50, 63-65]. A partir desses dados, as constantes acumulativas de estabilidade foram computadas, conforme a conveniência e para fins de comparação, empregando-se as técnicas de Fronaeus [52], de Rossotti e Rossotti ($N = 2$ e 3) [66] e da "projeção de faixas de incerteza" ("projection strip") para $N = 2$ [67-69].

Para as determinações de β_n ($n > 1$) através de medidas potenciométricas empregando eletrôdo de vidro, os pares de valores Z e $[L^-]$ foram obtidos aplicando-se o método de Bjerrum [70]. A computação das citadas constantes realizou-se conforme descrito por Albert e Serjeant [22].

III — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi realizada uma experiência preliminar, em que observou-se a variação do p[H], em misturas de C_1/C_m crescente, conservando-se constante a concentração metálica (20 mM). O p[H] inicial da solução pura de metal era algo superior a 5. Observou-se, de início, uma rápida diminuição do p[H] até valores de C_1/C_m da ordem de 3... A seguir, o p[H] manteve-se aproximadamente constante (p[H] ~ 2,7) e, posteriormente, para altos valores dessa relação, o p[H] das misturas aumentou ligeira e continuamente, provavelmente devido ao excesso de glicina. Este efeito deve ser atribuído à liberação de prótons, como consequência da complexação, e ilustra a conveniência de se abordar o estudo desse sistema a valores pré-fixados de p[H].

III.1 — Estudo do Sistema a p[H] = 5,00

Tendo em vista o anteriormente exposto, abordou-se o estudo do sistema escolhendo o p[H] = 5,00. Essa escolha teve dupla finalidade: trabalhar em condições de praticamente não interferência dos hidróxocomplexos do íon Cu(II) [46, 55] e evitar ao máximo a influência de espécies outras que não as quelatadas, correspondentes ao íon glicinato.

Na figura 1 estão representados os espectros de absorção obtidos para diversas relações $C_m:C_1$.

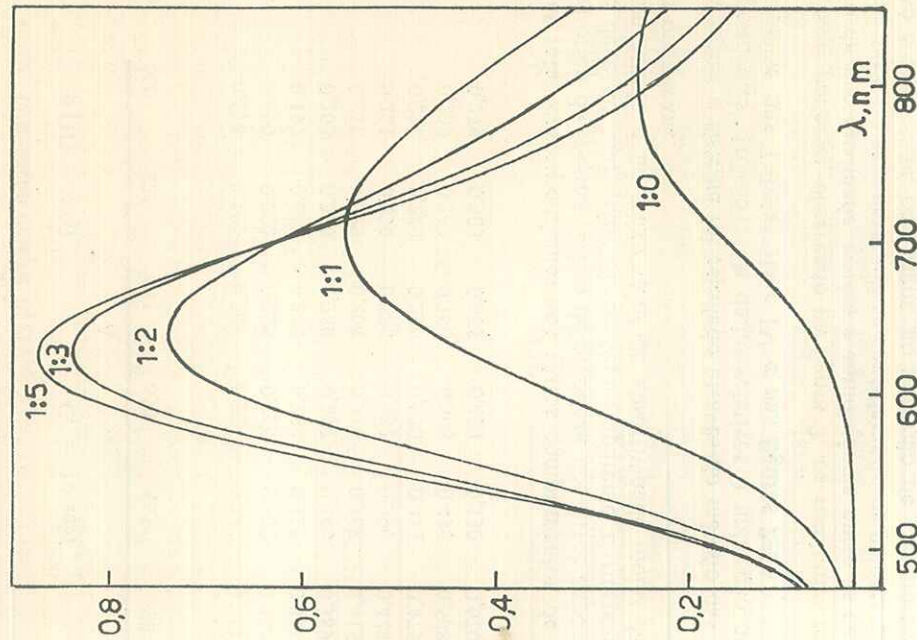


Figura 1 — Espectros de absorção de misturas Cu (C₁₀H₁₆N₂)₂-glicina; a p [H] = 5,00 (C_m = 20 mM).

Inicialmente, tentou-se a determinação das constantes ϵ_1 e β_1 através do método indicado por Rossotti e Rossotti [62], já descrito Parte Experimental. Os valores de absorvância, obtidos com esta finalidade, assim como as condições em que as experiências foram realizadas, encontram-se na Tabela II. As cifras para ϵ_1 e β_1 , assim obtidas, não foram satisfatórias, já que os valores das ordenadas na ori-

TABELA II

TABELA II — Sistema Cu (C₁₀)₂ - glicina - Absorvâncias obtidas para determinação de ϵ_1 e β_1 .

λ (nm)	C ₁ = 10 mM						
	600	625	635	650	665	680	690
C _m (mM)							
10	0,178	0,186	0,201	0,224	0,240	0,251	0,260
20	0,190	0,202	0,228	0,266	0,300	0,331	0,357
25	0,197	0,211	0,240	0,282	0,325	0,361	0,394
30	0,205	0,220	0,250	0,298	0,346	0,389	0,428
35	0,212	0,229	0,264	0,316	0,368	0,416	0,461
40	0,221	0,239	0,276	0,332	0,390	0,446	0,496
45	0,230	0,249	0,290	0,350	0,413	0,475	0,535
50	0,239	0,260	0,300	0,368	0,436	0,508	0,570
70	0,279	0,305	0,355	0,439	0,530	0,620	0,710

gem das retas correspondentes aos vários comprimentos de onda estudados eram da mesma ordem de grandeza dos erros experimentais. Isto se deve ao alto valor da constante aparente correspondente ao p[H] em estudo e ao baixo valor da absorvidade molar da referida espécie complexa.

A seguir o sistema foi estudado através do método das "soluções correspondentes" [63-65]. Os dados relativos à aplicação do método encontram-se nas Tabelas III e IV e nas figuras 2-5.

Como pode ser observado na figura 2, os resultados experimentais são de boa qualidade, porém a equidistância entre as curvas obtidas (que seria de se esperar em se considerando os valores de C_m usados) só é constatada, com rigor, no intervalo de ϵ compreendido entre 18 e 32. Não houve possibilidade de encontrarem-se valores de [L]_t positivos abaixo do limite inferior de ϵ acima indicado.

TABELA III — SISTEMA Cu (C₁₀)₂-GLICINA
ABSORVÂNCIAS RELATIVAS AO MÉTODO DAS SOLUÇÕES CORRESPONDENTES

λ (nm)	p [H] = 5,00						
	600	625	635	650	665	680	695
C ₁ (mM)							
0	0,010	0,024	0,031	0,043	0,062	0,079	0,097
5	0,078	0,111	0,124	0,145	0,172	0,190	0,209
10	0,169	0,200	0,218	0,250	0,279	0,301	0,320
15	0,250	0,288	0,312	0,347	0,372	0,389	0,402
20	0,330	0,377	0,401	0,432	0,448	0,455	0,450
25	0,413	0,469	0,485	0,505	0,507	0,496	0,478
30	0,483	0,542	0,554	0,560	0,546	0,522	0,491
35	0,540	0,600	0,605	0,596	0,572	0,539	0,498
40	0,584	0,635	0,636	0,621	0,590	0,548	0,500
50	0,627	0,670	0,670	0,647	0,608	0,557	0,501
60	0,644	0,684	0,682	0,656	0,615	0,561	0,501
75	0,654	0,694	0,689	0,662	0,617	0,561	0,501

λ (nm)	C _m = 16,0 mM						
	600	625	635	650	665	680	695
0	0,014	0,032	0,042	0,048	0,082	0,105	0,129
2	0,048	0,070	0,076	0,101	0,127	0,153	0,177
4	0,080	0,107	0,115	0,142	0,168	0,193	0,219
6	0,113	0,143	0,153	0,183	0,213	0,243	0,270
8	0,146	0,180	0,190	0,223	0,256	0,288	0,313
10	0,178	0,216	0,227	0,264	0,300	0,332	0,359
15	0,260	0,307	0,324	0,365	0,406	0,438	0,468
20	0,341	0,399	0,422	0,465	0,505	0,528	0,546
25	0,423	0,491	0,517	0,556	0,585	0,595	0,593
30	0,505	0,581	0,607	0,635	0,645	0,640	0,624
35	0,586	0,673	0,692	0,707	0,695	0,675	0,645
40	0,669	0,749	0,761	0,758	0,734	0,702	0,655
45	0,739	0,808	0,811	0,797	0,765	0,717	0,660
55	0,819	0,875	0,872	0,847	0,799	0,736	0,664
65	0,855	0,907	0,902	0,871	0,813	0,743	0,665
82	0,879	0,930	0,925	0,885	0,825	0,751	0,666

TABELA IV (Continuação).

40,0	0,008345	2,345	281 563,900	67,457	6,885	2,321
40,5	0,011072	2,438	220 1116,000	100,743	8,196	2,489
41,0	0,018165	2,502	138 3975,000	218,773	11,490	2,704

$\log \beta_1 = 8,64$
 $\log \beta_2 = 15,56$
 $\log \beta_3 = 22,71$

* — Valor interpolado

TABELA III (Continuação).

ϵ^*	$C_m = 26,6 \text{ mM}$		$\lambda = 650 \text{ nm}$		$X_2 \times 10^{-6}$	Z_{cate}
	p	$[L]_t$	X_0	X_1		
0	0,017	0,040	0,052	0,072	0,102	0,162
5	0,097	0,131	0,151	0,175	0,210	0,277
10	0,176	0,255	0,250	0,276	0,317	0,391
15	0,266	0,319	0,346	0,378	0,425	0,505
20	0,350	0,412	0,445	0,479	0,530	0,600
30	0,518	0,599	0,640	0,677	0,712	0,731
40	0,684	0,786	0,825	0,836	0,843	0,795
45	0,770	0,869	0,902	0,889	0,890	0,812
50	0,844	0,937	0,965	0,949	0,925	0,820
55	0,905	0,995	1,015	0,987	0,951	0,825
60	0,957	1,042	1,051	1,017	0,970	0,827
65	0,998	1,075	1,078	1,042	0,986	0,828
75	1,048	1,119	1,111	1,074	1,005	0,828
90	1,075	1,143	1,133	1,094	1,014	0,828

TABELA IV — SISTEMA Cu (C10₄)₂ — GLICINA

ϵ^*	p		Z		X_0		X_1		$X_2 \times 10^{-6}$	Z_{cate}
	$[L]_t$	$[L]_t$	Z	$Z/[L]_t$	X_0	X_1	X_1			
5,0	0,000250	—	—	3,220	—	—	—	—	—	—
10,0	0,000287	0,859	2,990	—	4,010	10,474	—	—	1,652	0,732
20,5	0,000677	1,020	1,400	—	8,680	11,347	—	—	1,990	0,957
24,0	0,000866	1,070	1,220	—	11,140	11,708	—	—	1,972	1,026
25,0	0,001015	1,090	1,077	—	13,220	12,037	—	—	2,007	1,075
25,5	0,001059	1,120	1,070	—	13,860	12,141	—	—	2,022	1,089
26,0	0,001112	1,150	1,050	—	14,660	12,282	—	—	2,052	1,105
26,5	0,001221	1,200	1,000	—	16,380	12,592	—	—	2,123	1,138
27,5	0,001276	1,230	980	—	17,290	12,766	—	—	2,168	1,154
28,0	0,001352	1,260	950	—	18,610	13,023	—	—	2,236	1,176
28,5	0,001438	1,386	925	—	20,170	13,330	—	—	2,316	1,200
30,5	0,001589	1,446	875	—	23,100	13,910	—	—	2,481	1,241
31,5	0,001624	1,565	870	—	23,820	14,053	—	—	2,496	1,251
33,0	0,001790	1,603	830	—	27,430	14,765	—	—	2,662	1,295
33,5	0,001965	1,633	785	—	31,590	15,569	—	—	2,834	1,340
34,0	0,002146	1,675	745	—	36,290	16,443	—	—	3,002	1,386
34,5	0,002391	1,716	705	—	43,340	17,708	—	—	3,224	1,446
35,0	0,002813	1,874	640	—	57,530	20,098	—	—	3,590	1,545
36,5	0,003433	1,916	575	—	83,460	24,021	—	—	4,084	1,677
37,0	0,004495	2,036	457	—	142,800	31,551	—	—	4,794	1,873
38,0	0,004763	2,116	438	—	161,000	33,592	—	—	4,953	1,917
38,5	0,005607	2,183	389	—	228,300	40,530	—	—	5,445	2,039
39,0	0,006766	2,259	334	—	347,000	51,138	—	—	6,080	2,177

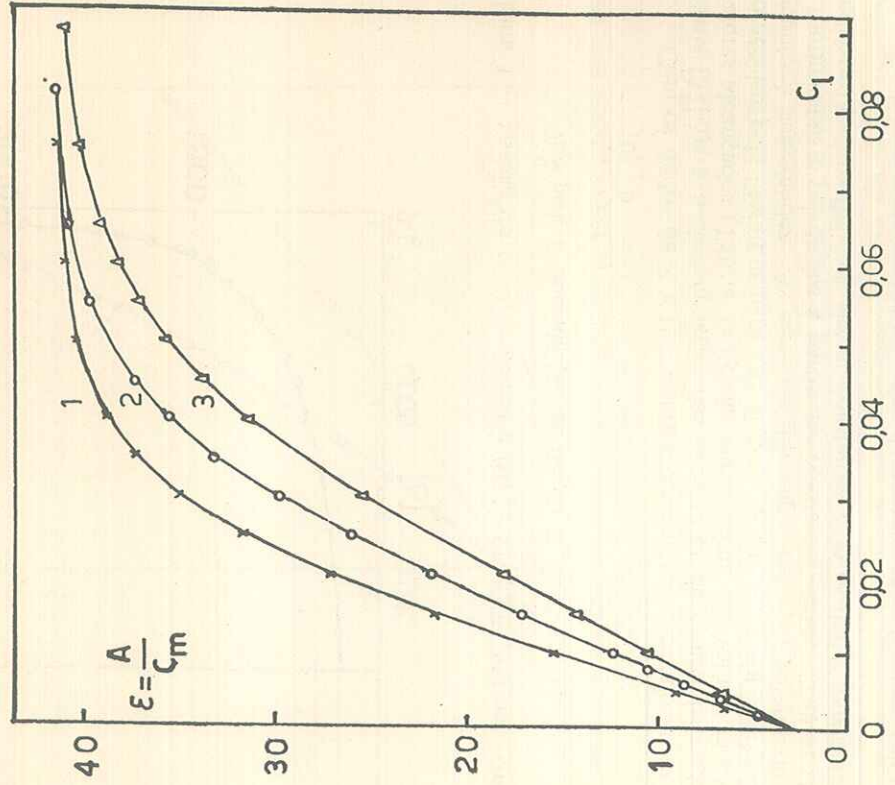


Figura 2 — Curvas ϵ vs. C_1 para o sistema Cu (C10₄)₂-glicina; p[H] = 5,00; $\lambda = 650 \text{ nm}$; Curva 1 ($C_m = 16,0 \text{ mM}$); Curva 2 ($C_m = 21,3 \text{ mM}$); Curva 3 ($C_m = 26,6 \text{ mM}$).

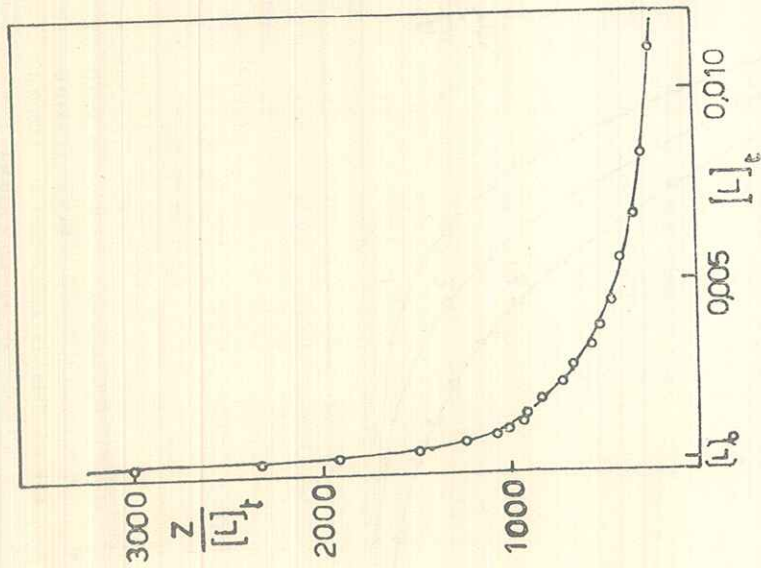


Figura 3 — Sistema Cu (C₁₀H₁₆N₂O₄)₂-glicina; p [H] = 5,00, λ = 650 nm. Gráfico para a determinação da função $X_0 = \sum_{n=0}^N \beta_n [L]_n$. $\lim_{[L]_t \rightarrow 0} (Z/[L]_t) = \text{ap } \beta_1$.

Com os dados de Z e [L]_t obtidos, aplicou-se o método de Frobenius [52] para a determinação das constantes de estabilidade. Os valores alcançados (Tabela IV) estão muito acima dos valores médios fornecidos pela literatura para este sistema, o que conduziu à suspeita quanto à sua validade. As sensíveis diferenças entre os valores de Z experimentais e calculados a partir das constantes obtidas (Tabela IV) indicam incompatibilidade dessas constantes com os dados experimentais.

Foram tentados outros métodos de computação. Com os valores de Z (0,859 — 2,345) e os correspondentes de [L]_t, aplicou-se a equação indicada por Rossotti e Rossotti [66], para N = 3. O valor

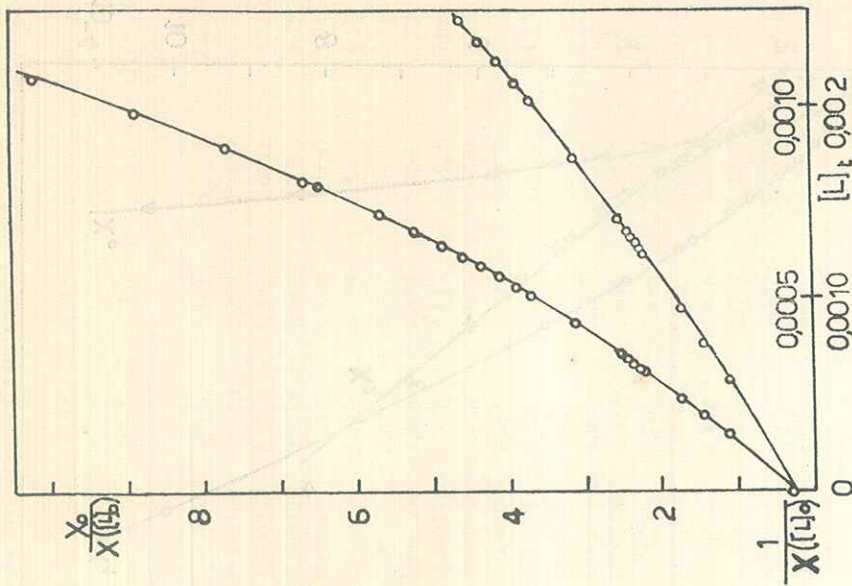


Figura 4 — Sistema Cu (C₁₀H₁₆N₂O₄)₂-glicina; p [H] = 5,00; λ = 650 nm. Gráfico para a determinação de 1/X ([L]₀). [71].

encontrado para β₃ (2,4 x 10²²; log β₃ ~ 22,4) concorda razoavelmente com o obtido através de extrapolações gráficas (Tabela IV).

A representação gráfica de ε vs. [L]_t da Tabela IV (fig. 6), evidencia grandes erros na determinação de [L]_t, conduzindo à impossibilidade de determinar as constantes de estabilidade, a este valor de p[H], com uma margem de segurança aceitável. Tentativas realizadas empregando-se valores de [L]_t corrigidos através da curva representada na figura 6, correspondentes ao intervalo de ε acima citado, conduziram aos seguintes valores das constantes: β₁ = 1,2 x 10⁸ e β₂ = 2,3 x 10¹⁵ (Tabela V). Acima de ε = 3 obtêm-se resultados absurdos.

TABELA V — SISTEMA Cu(C10₄)₂-GLICINA
COMPUTAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

p [H] = 5,00 [L]₀** = 1.210 x 10⁻⁸ λ = 650 nm

ε interpo- lado	[L] _t	Z	Z/[L] ₀ ·10 ⁻⁸	X ₀	X ₁ ·10 ⁻⁸
6,00	0,0000950	0,2170	0,161	—	—
8,00	0,000160	0,3655	0,258	—	—
10,0	0,000235	0,5368	0,357	3,01	1,04
12,0	0,000315	0,7196	0,460	0,6392	3,45
14,0	0,000400	0,9138	0,562	0,6150	3,94
16,0	0,000490	1,119	0,664	0,5434	4,57
18,0	0,000590	1,348	0,757	0,5616	5,35
20,0	0,000700	1,599	0,838	0,5241	6,39
22,0	0,000815	1,862	0,917	0,4925	7,86
24,0	0,000950	2,170	1,023	0,4714	9,62
26,0	0,00110	2,513	1,120	0,4457	12,3
28,0	0,00128	2,924	1,231	0,4210	14,8
30,0	0,00150	3,427	1,358	0,3963	18,9
32,0	0,00173	3,952	1,487	0,3763	31,9
34,0	0,00203	4,637	1,633	0,3522	54,6
35,0	0,00226	5,163	1,716	0,3324	87,3
36,0	0,00260	5,939	1,811	0,3049	218
37,0	0,00343	7,842	1,916	0,2443	—
38,0	0,00450	10,27	2,036	0,1982	—
39,0	0,00561	12,81	2,183	0,1704	—
40,0	0,00835	19,06	2,345	0,1230	—

log β₁ = 8,08
log β₂ = 15,36

* — Valores corrigidos. Obtidos através da curva representada na figura 6.

** — A partir desse valor de [L] realizou-se a integração gráfica da curva

$$\frac{[L]_t}{Z} \text{ — } \frac{1}{Z} \text{ — } \frac{1}{[L]_t} \text{, visando a obtenção dos valores}$$

$$\frac{X([L]_t)}{X([L]_0)}$$

(Cf. Ahrlund [71]).

Conforme anteriormente explicitado, as espécies quelatadas co-

mumente descritas na literatura para este sistema são as CuL⁺ e CuL₂.

Considerando, porém, os valores de ε₁ e ε₂ registrados na lite-

ratura [41] e o valor limite de ε atingido nas curvas da figura 2 exis-

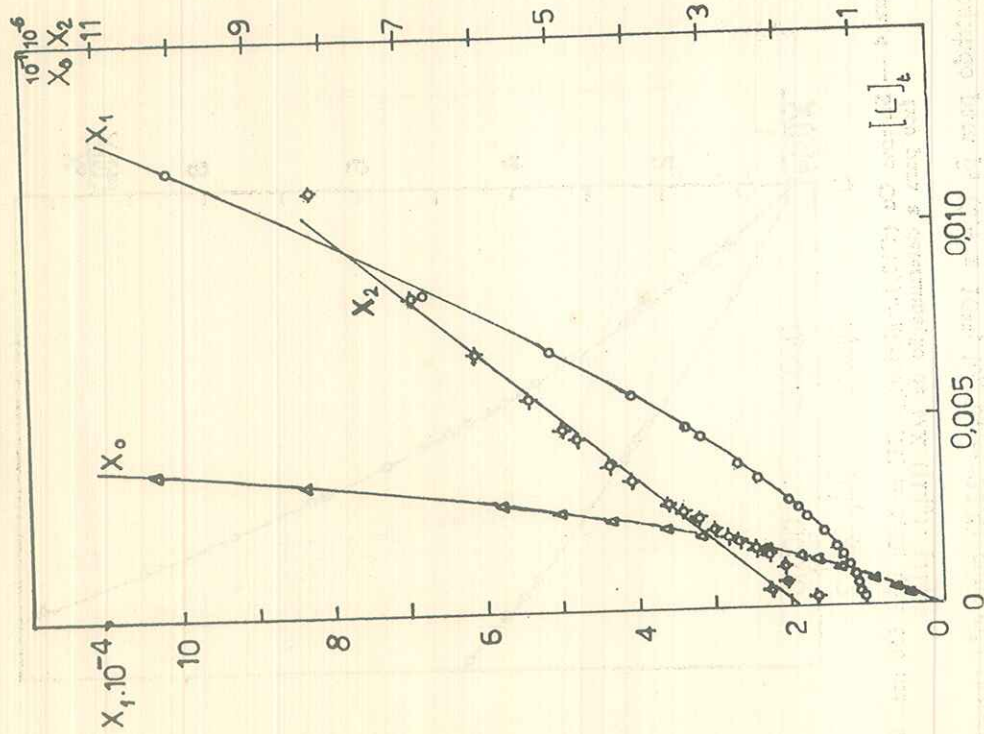


Figura 5 — Sistema Cu(C10₄)₂-glicina; p[H] = 5,00; λ = 650 nm. Fun-
X₀ ([L]_t) de F'onaeus [52] para a determinação das constantes
aparentes de estabilidade.

dos, pois diminutas variações dessa grandeza correspondem a eleva-
das diferenças em [L]_t (como é fácil deduzir através do exame da fi-
gura 6), o que conduz a grandes erros. Além disso, nessa região é
mais marcante a não equidistância entre as curvas e vs. C₁. Esse fato
tem sido já assinalado para outros sistemas [50, 64, 65].

tem indícios da presença de espécie(s) superior(es). Na tentativa de obterem-se esclarecimentos referentes ao número de espécies absorventes em solução aplicou-se o método de Coleman *et al.* [60], para $R = 3$, à matriz de absorbâncias correspondente a $C_m = 16\text{mM}$, que acha-se na Tabela VI. O gráfico respectivo consta da figura 7. Pode-se observar uma tendência à linearidade, o que indicaria $R = 3$ (Cu^{++} , CuL^+ e CuL_2 , provavelmente). Contudo, os desvios dos pontos em relação às retas, para os diferentes valores de J , são maiores do que os oriundos dos erros experimentais cometidos nas medidas de

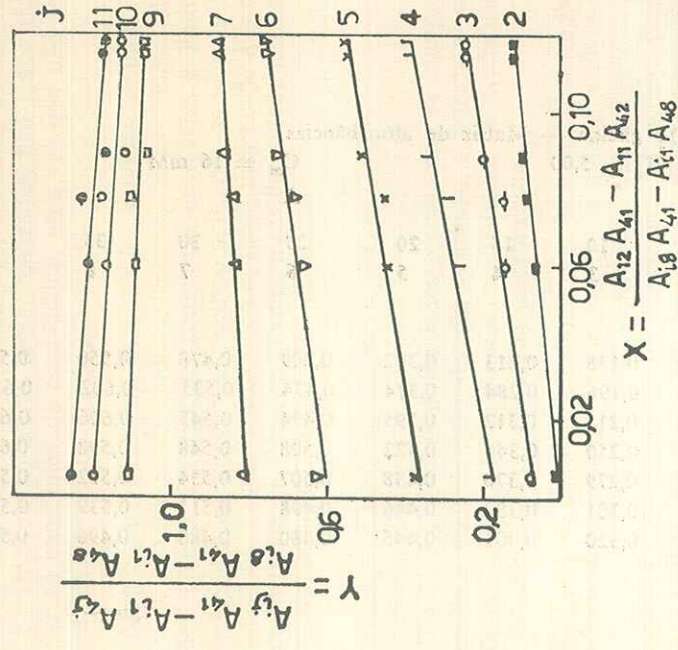


Figura 7 — Sistema Cu (ClO_4)₂-glicina; p [H] = 5,00; Teste para $R = 3$, com valores calculados a partir dos dados da Tabela VI.

absorbância, parecendo sugerir a presença de outras espécies [60, 72]. Essa observação é corroborada através de dado obtido em experiência isolada — na qual usou-se um grande excesso de glicina em relação ao íon metálico — havendo-se encontrado um valor limite de ϵ da ordem de 50.

Aplicando-se a equação indicada por Rossotti e Rossotti [66], para $N = 2$, aos valores de Z e $[L^-]$ correspondentes ao intervalo de Z (0,161-0,917) da Tabela V, obtiveram-se constantes similares ($\beta_1 = 7,6 \times 10^7$ e $\beta_2 = 2,21 \times 10^{15}$).

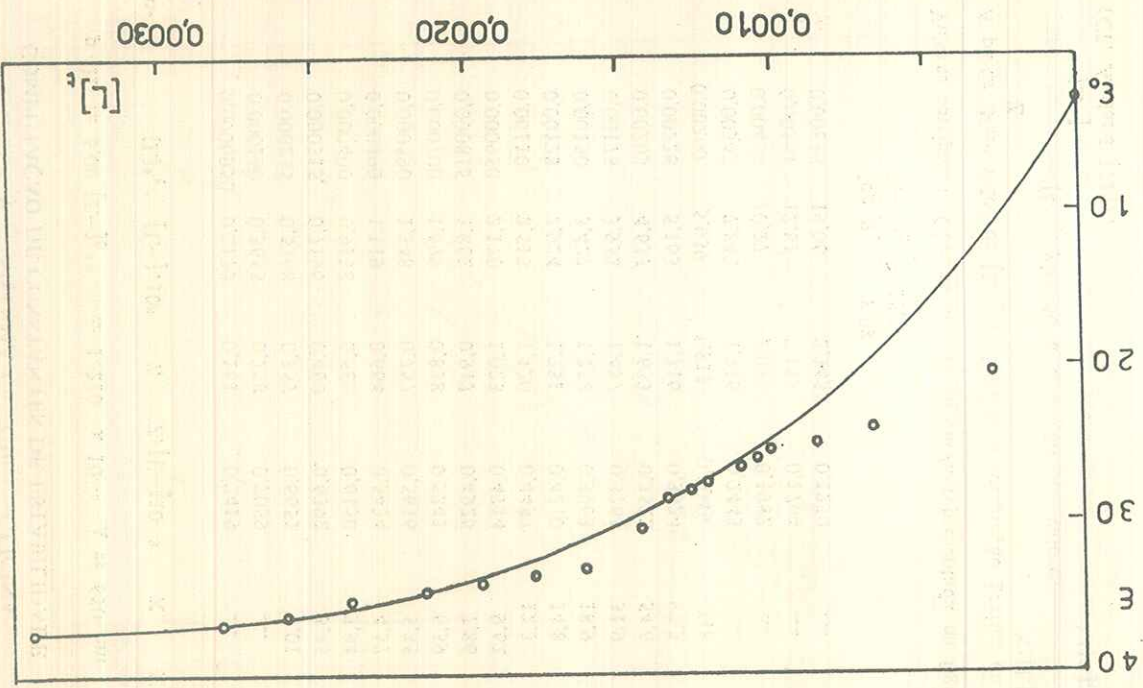


Figura 6 — Sistema Cu (ClO_4)₂-glicina; p [H] = 5,00; $\lambda = 650 \text{ nm}$. Gráfico ϵ vs. $[L]$, obtido a partir dos dados da Tabela IV.

A figura 1 revela ponto isobéptico. Nessas circunstâncias, tentou-se utilizar o método descrito por Rossotti e Rossotti [73], para $N = 2$. O valor encontrado para β_1 foi inferior a 6×10^7 , que não é satisfatório.

O método das "soluções correspondentes" foi aplicado aos dados de absorvância obtidos a 695 nm (Tabela III e figura 8). Esse comprimento de onda foi escolhido objetivando-se simplificar os cálculos pois nele as espécies superiores a 1:2, se existentes, devem apresentar pequena participação nas absorvâncias, conforme se desprende da figura 1. Diversas tentativas foram realizadas, não tendo sido possível calcular as constantes de estabilidade, uma vez que não se chegou a valores consistentes de Z e $[L]_t$.

Apesar das numerosas dificuldades surgidas, oriundas principalmente da elevada estabilidade do sistema, baixos valores das absorvidades molares das espécies complexas envolvidas e limitações inerentes ao método espectrofotométrico aplicado, os valores de β_1 e β_2 constantes da Tabela V não diferem sensivelmente de alguns registrados na literatura [1, 2]. A confiança a ser depositada nesses valores é, entretanto, limitada, pelas razões já citadas.

III.2 — Estudo do sistema a $p[H] = 2,60$

Tendo em vista as dificuldades encontradas na interpretação dos resultados a $p[H] = 5,00$, decidiu-se estudar o sistema a valores mais baixos de $p[H]$, onde as constantes aparentes de estabilidade, sendo bem menores, facilitarão a sua determinação.

O $p[H] = 2,60$ foi escolhido com base em observações sobre o $p[H]$ natural de misturas de íon metálico e ligante, a diversas concentrações. A este valor de $p[H]$, esperava-se que as espécies quelatadas superiores a 1:1 existissem em baixas concentrações. Nessas condições, o método das "soluções correspondentes" poderia ser aplicado com menores dificuldades.

Tentou-se, em primeiro lugar, a determinação da constante β_1 (correspondente à formação da espécie CuL^+) através do método indicado por Rossotti e Rossotti [62] (os dados correspondentes a essas experiências encontram-se na Tabela VII). O prévio conhecimento dessa constante facilitaria as extrapolações de Fronaeus [52].

O exame dos resultados alcançados revela grande variabilidade dos valores de β_1 em função do comprimento de onda no qual as medidas são realizadas. Esse mesmo fenômeno foi observado em idêntica experiência, na qual ficou-se $C_1 = 5$ mM (Tabela VIII).

λ (nm)	C_1 (mM)	A	$C_m = 16$ mM
695	1	0,010	0,654
680	2	0,023	0,689
665	3	0,031	0,694
650	4	0,043	0,682
635	5	0,124	0,657
625	6	0,107	0,644
617	7	0,196	0,622
600	8	0,284	0,590
	9	0,374	0,572
	10	0,474	0,558
	11	0,508	0,551
	12	0,545	0,539
	15	0,535	0,511
	20	0,478	0,480
	25	0,409	0,480
	30	0,302	0,445
	35	0,213	0,446
	40	0,138	0,438
	45	0,065	0,422
	50	0,065	0,395
	55	0,138	0,374
	60	0,213	0,354
	65	0,284	0,334
	70	0,374	0,312
	75	0,474	0,284
	80	0,508	0,250
	85	0,545	0,218
	90	0,535	0,196
	95	0,478	0,174
	100	0,409	0,145
	105	0,302	0,124
	110	0,213	0,107
	115	0,138	0,082
	120	0,065	0,065
	125	0,065	0,061
	130	0,138	0,061
	135	0,213	0,079
	140	0,284	0,097
	145	0,374	0,209
	150	0,474	0,320
	155	0,508	0,301
	160	0,545	0,389
	165	0,535	0,401
	170	0,478	0,445
	175	0,409	0,446
	180	0,302	0,438
	185	0,213	0,422
	190	0,138	0,395
	195	0,065	0,374
	200	0,065	0,354
	205	0,138	0,334
	210	0,213	0,312
	215	0,284	0,284
	220	0,374	0,250
	225	0,474	0,218
	230	0,508	0,196
	235	0,545	0,174
	240	0,535	0,145
	245	0,478	0,124
	250	0,409	0,107
	255	0,302	0,082
	260	0,213	0,065
	265	0,138	0,061
	270	0,065	0,061
	275	0,065	0,079
	280	0,138	0,097
	285	0,213	0,209
	290	0,284	0,320
	295	0,374	0,301
	300	0,474	0,389
	305	0,508	0,401
	310	0,545	0,445
	315	0,535	0,446
	320	0,478	0,438
	325	0,409	0,422
	330	0,302	0,395
	335	0,213	0,374
	340	0,138	0,354
	345	0,065	0,334
	350	0,065	0,312
	355	0,138	0,284
	360	0,213	0,250
	365	0,284	0,218
	370	0,374	0,196
	375	0,474	0,174
	380	0,508	0,145
	385	0,545	0,124
	390	0,535	0,107
	395	0,478	0,082
	400	0,409	0,065
	405	0,302	0,061
	410	0,213	0,061
	415	0,138	0,079
	420	0,065	0,097
	425	0,065	0,209
	430	0,138	0,320
	435	0,213	0,301
	440	0,284	0,389
	445	0,374	0,401
	450	0,474	0,445
	455	0,508	0,446
	460	0,545	0,438
	465	0,535	0,422
	470	0,478	0,395
	475	0,409	0,374
	480	0,302	0,354
	485	0,213	0,334
	490	0,138	0,312
	495	0,065	0,284
	500	0,065	0,250
	505	0,138	0,218
	510	0,213	0,196
	515	0,284	0,174
	520	0,374	0,145
	525	0,474	0,124
	530	0,508	0,107
	535	0,545	0,082
	540	0,535	0,065
	545	0,478	0,061
	550	0,409	0,061
	555	0,302	0,079
	560	0,213	0,097
	565	0,138	0,209
	570	0,065	0,320
	575	0,065	0,301
	580	0,138	0,389
	585	0,213	0,401
	590	0,284	0,445
	595	0,374	0,446
	600	0,474	0,438
	605	0,508	0,422
	610	0,545	0,395
	615	0,535	0,374
	620	0,478	0,354
	625	0,409	0,334
	630	0,302	0,312
	635	0,213	0,284
	640	0,138	0,250
	645	0,065	0,218
	650	0,065	0,196
	655	0,138	0,174
	660	0,213	0,145
	665	0,284	0,124
	670	0,374	0,107
	675	0,474	0,082
	680	0,508	0,065
	685	0,545	0,061
	690	0,535	0,061
	695	0,478	0,079
	700	0,409	0,097
	705	0,302	0,209
	710	0,213	0,320
	715	0,138	0,301
	720	0,065	0,389
	725	0,065	0,401
	730	0,138	0,445
	735	0,213	0,446
	740	0,284	0,438
	745	0,374	0,422
	750	0,474	0,395
	755	0,508	0,374
	760	0,545	0,354
	765	0,535	0,334
	770	0,478	0,312
	775	0,409	0,284
	780	0,302	0,250
	785	0,213	0,218
	790	0,138	0,196
	795	0,065	0,174
	800	0,065	0,145
	805	0,138	0,124
	810	0,213	0,107
	815	0,284	0,082
	820	0,374	0,065
	825	0,474	0,061
	830	0,508	0,061
	835	0,545	0,079
	840	0,535	0,097
	845	0,478	0,209
	850	0,409	0,320
	855	0,302	0,301
	860	0,213	0,389
	865	0,138	0,401
	870	0,065	0,445
	875	0,065	0,446
	880	0,138	0,438
	885	0,213	0,422
	890	0,284	0,395
	895	0,374	0,374
	900	0,474	0,354
	905	0,508	0,334
	910	0,545	0,312
	915	0,535	0,284
	920	0,478	0,250
	925	0,409	0,218
	930	0,302	0,196
	935	0,213	0,174
	940	0,138	0,145
	945	0,065	0,124
	950	0,065	0,107
	955	0,138	0,082
	960	0,213	0,065
	965	0,284	0,061
	970	0,374	0,061
	975	0,474	0,079
	980	0,508	0,097
	985	0,545	0,209
	990	0,535	0,320
	995	0,478	0,301
	1000	0,409	0,389

TABELA VI — Sistema Cu (10⁴)₂-glicina — Matriz de absorvâncias.

$C_m = 16$ mM

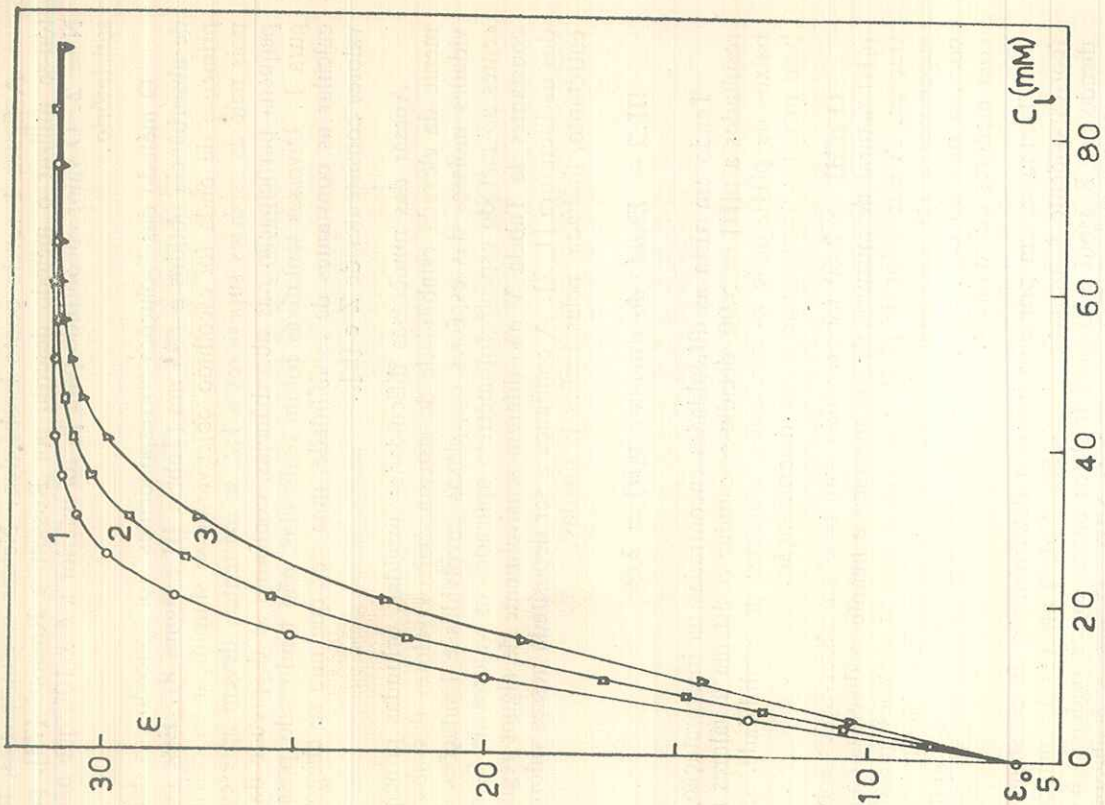


Figura 8 Curvas ϵ vs. C_1 para o sistema Cu (C10₄)₂-glicina; p [H] = 5,00; λ = 695 nm; Curva 1 (C_m = 16,0 mM); curva 2 (C_m = 21,3 mM); curva 3 (C_m = 26,6 mM).

Aplicou-se o método de Coleman *et al.* [60] ao sistema, em que C_1 = 10 mM, visando determinar o número de espécies absorventes em solução. A matriz de absorbâncias empregada encontra-se na Ta-

TABELA VII — MATRIZ DE ABSORBÂNCIAS PARA O SISTEMA Cu (C10₄)₂-GLICINA. VALORES ϵ_1 e β_1 RELATIVOS AOS DADOS OBTIDOS A 600-670 nm
 $C_1 = 10 \text{ mM}$ p [H] = 2,60

λ nm	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	β_1
720	0,194	0,218	0,240	0,256	0,270	0,298	0,310	0,332	0,340	0,356	11,0
710	0,308	0,274	0,302	0,324	0,342	0,374	0,394	0,424	0,432	0,452	—
700	0,380	0,342	0,374	0,404	0,430	0,472	0,494	0,530	0,546	0,572	12,9
690	0,464	0,424	0,444	0,462	0,482	0,526	0,554	0,602	0,610	0,642	14,4
680	0,558	0,514	0,536	0,556	0,584	0,618	0,662	0,714	0,714	0,714	16,4
670	0,666	0,624	0,644	0,662	0,694	0,758	0,808	0,882	0,882	0,882	13,0
660	0,784	0,746	0,766	0,784	0,824	0,870	0,922	0,984	1,080	1,080	8,17
650	0,908	0,872	0,884	0,902	0,932	0,952	1,012	1,084	1,296	1,296	27,9
640	1,026	0,984	1,004	1,024	1,054	1,084	1,122	1,182	1,532	1,532	26,8
630	1,128	1,086	1,106	1,126	1,156	1,232	1,312	1,396	1,786	1,786	—
625	1,286	1,246	1,266	1,286	1,320	1,436	1,528	1,632	1,684	1,684	—
620	1,398	1,358	1,378	1,398	1,432	1,642	1,750	1,872	1,932	1,932	—
610	1,578	1,538	1,558	1,578	1,612	1,852	1,978	2,112	2,192	2,192	—
600	1,754	1,714	1,734	1,754	1,788	2,092	2,212	2,352	2,452	2,452	—
	1,922	1,882	1,902	1,922	1,952	2,272	2,423	2,592	2,692	2,692	—

$\text{ap}\beta_1 = 11,8 \pm 5,9$
 $\text{log ap}\beta_1 = 1,07$
 $\text{log } \beta_1 = 8,34$

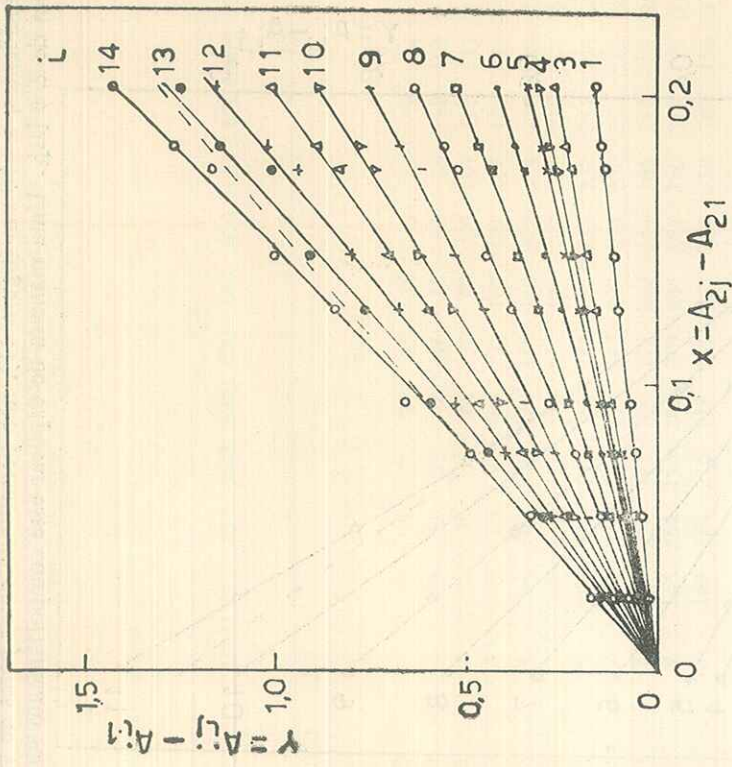


Figura 9 — Sistema Cu (C10₄)₂-glicina; p[H] = 2,60; Teste para R = 2 com os valores calculados a partir dos dados da Tabela VII.

bela VIII. Assumindo-se R = 2, condição na qual dever-se-ia esperar linearidade no caso da existência de uma só espécie complexa (duas espécies absorventes, uma das quais é, necessariamente, o íon metálico), obtiveram-se desvios positivos da linearidade (figura 9). Os desvios são mais pronunciados à medida em que se aumenta o comprimento de onda e a concentração em íon metálico. A aplicação desse mesmo método aos dados da matriz de absorbâncias correspondentes a C₁ = 5 mM (Tabela VIII), conduziu a resultado similar, conforme se depreende pelo exame da figura 10.

A variabilidade obtida para os valores de β₁ torna claro que nessa constante não se pode depositar razoável confiança e, por outro lado, o teste para o número de espécies absorventes em solução evidenciou a presença de outros complexos além do CuL⁺.

A aplicação do método das "soluções correspondentes" ao sistema em estudo (Tabela IX) conduziu a curvas ε vs. C₁ praticamente

TABELA VIII — Sistema Cu (C10₄)₂-glicina — Dados experimentais para o cálculo de ε₁ e β₁
 p [H] = 2,60
 C₁ = 0,005 M

λ (nm)	ε ₁	β ₁	log ap. β ₁
600	0,022	0,032	0,026
605	0,025	0,041	0,032
610	0,040	0,051	0,036
615	0,060	0,063	0,039
620	0,070	0,078	0,047
625	0,086	0,087	0,057
630	0,100	0,107	0,063
635	0,125	0,127	0,076
640	0,150	0,142	0,092
645	0,175	0,170	0,110
650	0,200	0,210	0,129
655	0,225	0,252	0,143
660	0,250	0,301	0,169
665	0,275	0,355	0,197
670	0,300	0,414	0,229
675	0,325	0,470	0,254
680	0,350	0,534	0,282
685	0,375	0,581	0,301
690	0,400	0,669	0,337
	0,425	0,758	0,377
	0,450	0,844	0,414
	0,475	0,900	0,444
	0,500	0,950	0,474
	0,525	1,000	0,504
	0,550	1,050	0,535
	0,575	1,100	0,561
	0,600	1,150	0,584
	0,625	1,200	0,604
	0,650	1,250	0,624
	0,675	1,300	0,644
	0,700	1,350	0,661
	0,725	1,400	0,677
	0,750	1,450	0,691
	0,775	1,500	0,704
	0,800	1,550	0,719
	0,825	1,600	0,733
	0,850	1,650	0,747
	0,875	1,700	0,761
	0,900	1,750	0,774
	0,925	1,800	0,787
	0,950	1,850	0,801
	0,975	1,900	0,814
	1,000	1,950	0,827
	1,025	2,000	0,840
	1,050	2,050	0,853
	1,075	2,100	0,866
	1,100	2,150	0,879
	1,125	2,200	0,892
	1,150	2,250	0,905
	1,175	2,300	0,918
	1,200	2,350	0,931
	1,225	2,400	0,944
	1,250	2,450	0,957
	1,275	2,500	0,970
	1,300	2,550	0,983
	1,325	2,600	0,996
	1,350	2,650	1,009
	1,375	2,700	1,022
	1,400	2,750	1,035
	1,425	2,800	1,048
	1,450	2,850	1,061
	1,475	2,900	1,074
	1,500	2,950	1,087
	1,525	3,000	1,100
	1,550	3,050	1,113
	1,575	3,100	1,126
	1,600	3,150	1,139
	1,625	3,200	1,152
	1,650	3,250	1,165
	1,675	3,300	1,178
	1,700	3,350	1,191
	1,725	3,400	1,204
	1,750	3,450	1,217
	1,775	3,500	1,230
	1,800	3,550	1,243
	1,825	3,600	1,256
	1,850	3,650	1,269
	1,875	3,700	1,282
	1,900	3,750	1,295
	1,925	3,800	1,308
	1,950	3,850	1,321
	1,975	3,900	1,334
	2,000	3,950	1,347
	2,025	4,000	1,360
	2,050	4,050	1,373
	2,075	4,100	1,386
	2,100	4,150	1,399
	2,125	4,200	1,412
	2,150	4,250	1,425
	2,175	4,300	1,438
	2,200	4,350	1,451
	2,225	4,400	1,464
	2,250	4,450	1,477
	2,275	4,500	1,490
	2,300	4,550	1,503
	2,325	4,600	1,516
	2,350	4,650	1,529
	2,375	4,700	1,542
	2,400	4,750	1,555
	2,425	4,800	1,568
	2,450	4,850	1,581
	2,475	4,900	1,594
	2,500	4,950	1,607
	2,525	5,000	1,620
	2,550	5,050	1,633
	2,575	5,100	1,646
	2,600	5,150	1,659
	2,625	5,200	1,672
	2,650	5,250	1,685
	2,675	5,300	1,698
	2,700	5,350	1,711
	2,725	5,400	1,724
	2,750	5,450	1,737
	2,775	5,500	1,750
	2,800	5,550	1,763
	2,825	5,600	1,776
	2,850	5,650	1,789
	2,875	5,700	1,802
	2,900	5,750	1,815
	2,925	5,800	1,828
	2,950	5,850	1,841
	2,975	5,900	1,854
	3,000	5,950	1,867
	3,025	6,000	1,880
	3,050	6,050	1,893
	3,075	6,100	1,906
	3,100	6,150	1,919
	3,125	6,200	1,932
	3,150	6,250	1,945
	3,175	6,300	1,958
	3,200	6,350	1,971
	3,225	6,400	1,984
	3,250	6,450	1,997
	3,275	6,500	2,010
	3,300	6,550	2,023
	3,325	6,600	2,036
	3,350	6,650	2,049
	3,375	6,700	2,062
	3,400	6,750	2,075
	3,425	6,800	2,088
	3,450	6,850	2,101
	3,475	6,900	2,114
	3,500	6,950	2,127
	3,525	7,000	2,140
	3,550	7,050	2,153
	3,575	7,100	2,166
	3,600	7,150	2,179
	3,625	7,200	2,192
	3,650	7,250	2,205
	3,675	7,300	2,218
	3,700	7,350	2,231
	3,725	7,400	2,244
	3,750	7,450	2,257
	3,775	7,500	2,270
	3,800	7,550	2,283
	3,825	7,600	2,296
	3,850	7,650	2,309
	3,875	7,700	2,322
	3,900	7,750	2,335
	3,925	7,800	2,348
	3,950	7,850	2,361
	3,975	7,900	2,374
	4,000	7,950	2,387
	4,025	8,000	2,400
	4,050	8,050	2,413
	4,075	8,100	2,426
	4,100	8,150	2,439
	4,125	8,200	2,452
	4,150	8,250	2,465
	4,175	8,300	2,478
	4,200	8,350	2,491
	4,225	8,400	2,504
	4,250	8,450	2,517
	4,275	8,500	2,530
	4,300	8,550	2,543
	4,325	8,600	2,556
	4,350	8,650	2,569
	4,375	8,700	2,582
	4,400	8,750	2,595
	4,425	8,800	2,608
	4,450	8,850	2,621
	4,475	8,900	2,634
	4,500	8,950	2,647
	4,525	9,000	2,660
	4,550	9,050	2,673
	4,575	9,100	2,686
	4,600	9,150	2,699
	4,625	9,200	2,712
	4,650	9,250	2,725
	4,675	9,300	2,738
	4,700	9,350	2,751
	4,725	9,400	2,764
	4,750	9,450	2,777
	4,775	9,500	2,790
	4,800	9,550	2,803
	4,825	9,600	2,816
	4,850	9,650	2,829
	4,875	9,700	2,842
	4,900	9,750	2,855
	4,925	9,800	2,868
	4,950	9,850	2,881
	4,975	9,900	2,894
	5,000	9,950	2,907
	5,025	10,000	2,920
	5,050	10,050	2,933
	5,075	10,100	2,946
	5,100	10,150	2,959
	5,125	10,200	2,972
	5,150	10,250	2,985
	5,175	10,300	2,998
	5,200	10,350	3,011
	5,225	10,400	3,024
	5,250	10,450	3,037
	5,275	10,500	3,050
	5,300	10,550	3,063
	5,325	10,600	3,076
	5,350	10,650	3,089
	5,375	10,700	3,102
	5,400	10,750	3,115
	5,425	10,800	3,128
	5,450	10,850	3,141
	5,475	10,900	3,154
	5,500	10,950	3,167
	5,525	11,000	3,180
	5,550	11,050	3,193
	5,575	11,100	3,206
	5,600	11,150	3,219
	5,625	11,200	3,232
	5,650	11,250	3,245
	5,675	11,300	3,258
	5,700	11,350	3,271
	5,725	11,400	3,284
	5,750	11,450	3,297
	5,775	11,500	3,310
	5,800	11,550	3,323
	5,825	11,600	3,336
	5,850	11,650	3,349
	5,875	11,700	3,362
	5,900	11,750	3,375
	5,925	11,800	3,388
	5,950	11,850	3,401
	5,975	11,900	3,414
	6,000	11,950	3,427

40	2	88	108	129	140	150	171	197	220	246	270	294
60	3	115	138	160	175	187	214	240	268	296	323	348
100	4	160	190	221	239	255	288	321	355	386	415	440
120	5	179	211	246	265	281	318	351	385	418	448	474
160	6	218	256	295	317	335	374	411	449	481	517	540
180	7	230	270	310	330	351	394	433	470	510	540	567
220	8	253	298	342	365	388	429	470	514	550	580	605
250	9	270	318	363	387	410	453	495	540	574	605	630

* — Os dados referentes a esse valor de C_m não foram empregados para o cálculo de ϵ_1 e β_1 pelo método indicado por Rossotti e Rossotti [62].

na Tabela X. Constam da referida tabela valores de ϵ_1 e β_1 preliminares e refinados. O exame desses dados revela que, também nesse caso, não se obtém um valor constante para β_1 , verificando-se que este depende tanto do comprimento de onda como da concentração em íon metálico. Note-se que, para $C_m = 15,20$ e 25 mM, a relação (C_1/C_m) máxima oscila entre 10 e 12,5 (Tabela IX), de forma que a variação dos valores de β_1 não pode ser fundamentalmente atribuída a essa pequena variação da relação (C_1/C_m) máxima.

Aplicou-se o método de Coleman *et al.* [60] às três matrizes de absorbâncias correspondentes aos valores de C_m acima referidos (Tabela IX). Assumindo-se $R = 2$, obtiveram-se desvios negativos da linearidade (figuras 12, 13 e 14). Os desvios são mais pronunciados à medida em que aumentam o comprimento de onda e a concentração do ligante, e à medida que diminui a concentração em íon metálico.

Observando-se as figuras 9 e 10, verifica-se, como já foi assinalado anteriormente, desvio cada vez marcante da linearidade à medida que aumenta a concentração em íon metálico. Esse fato pode ser atribuído à presença de espécie(s) polinuclear(es). Essas espécies devem ter absorvidade molar crescente à medida que aumenta o comprimento de onda (na região espectral estudada). De fato, nas figuras supra-citadas, observa-se um desvio positivo crescente com o comprimento de onda. Tais fatos explicariam a progressiva diminuição de β_1 com o aumento de λ (Tabelas VII e VIII), já que na expressão (2), empregada para a determinação da constante, ϵ_1 e β_1 são inversamente proporcionais. Efeito contrário é observado nas experiências em que se mantém C_m constante e varia-se C_1 , como pode ser verificado pelo exame das figuras 12-14 e da Tabela X. O desvio negativo da linearidade, à medida que aumenta λ , pode ser atribuído à presença de espécie(s) protonada(s), principalmente $\text{Cu}(\text{HL})\text{L}^+$, que deve apresentar absorvidade molar crescente no sentido da diminuição de λ (intervalo espectral 600-690 nm). Isto explicaria a progressiva queda dos valores de β_1 com a diminuição de λ (Tabela X).

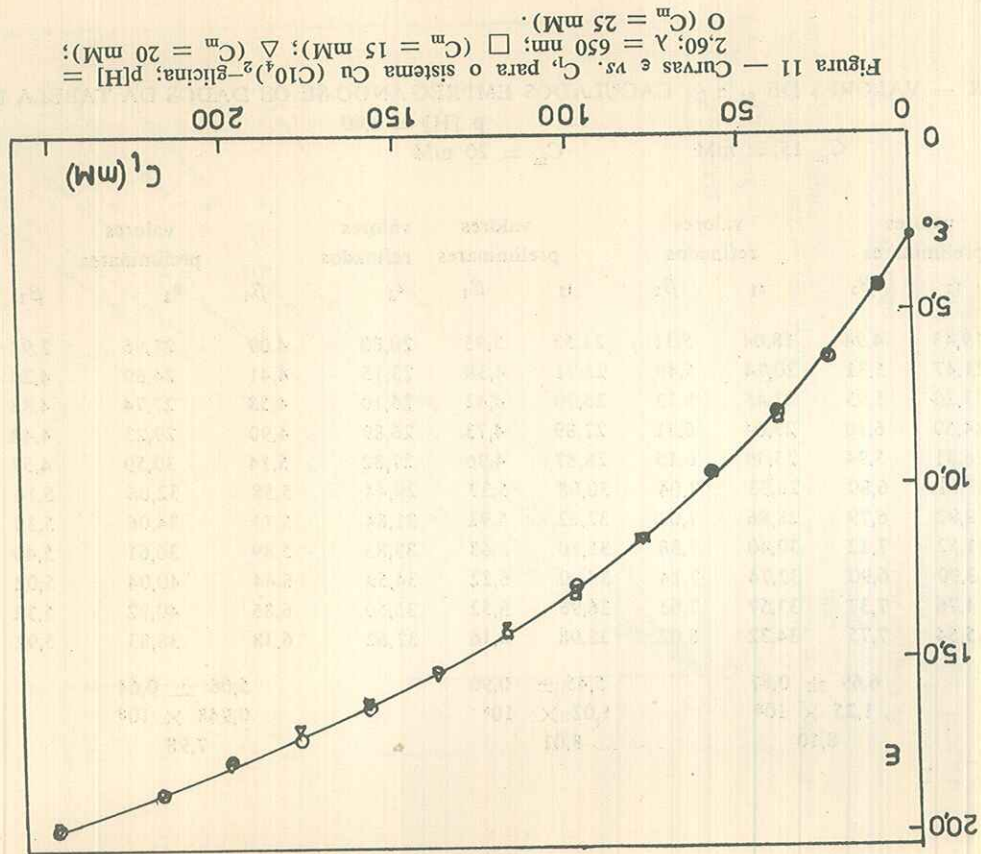


Figura 11 — Curvas ϵ vs. C_1 para o sistema $\text{Cu}(\text{C}_1\text{O}_4)_2$ -glicina: $\text{pH} = 2,60$; $\lambda = 650$ nm; \square , $C_m = 15$ mM; \triangle , $C_m = 20$ mM; \circ , $C_m = 25$ mM.

dados relativos a essas experiências encontram-se na Tabela XI. O exame dos resultados alcançados revela, nesse caso, uma dispersão de valores de β_1 muito superior à constatada para experiência análoga

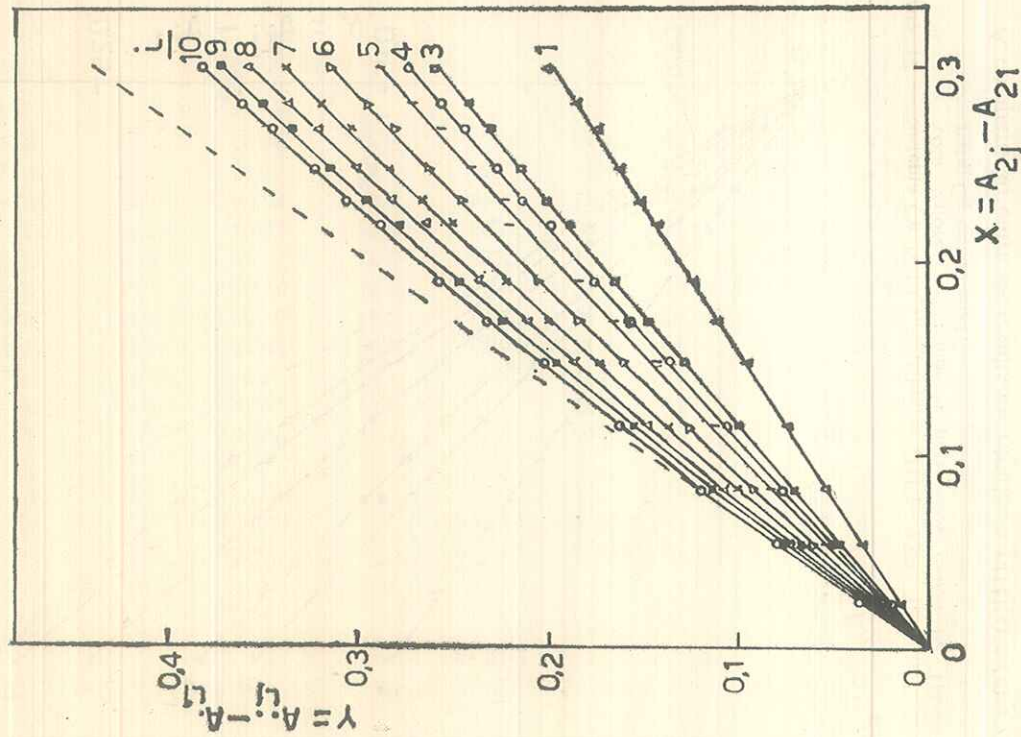


Figura 13 — Sistema Cu $(ClO_4)_2$ -glicina; p [H] = 2,60. Teste para $R = 2$, com valores calculados a partir dos dados da Tabela IX, para $C_m = 20$ mM.

executada a p[H] = 2,60. Salvo algumas exceções, valores mais elevados de β_1 verificam-se a comprimentos de onda mais baixos. Quan-

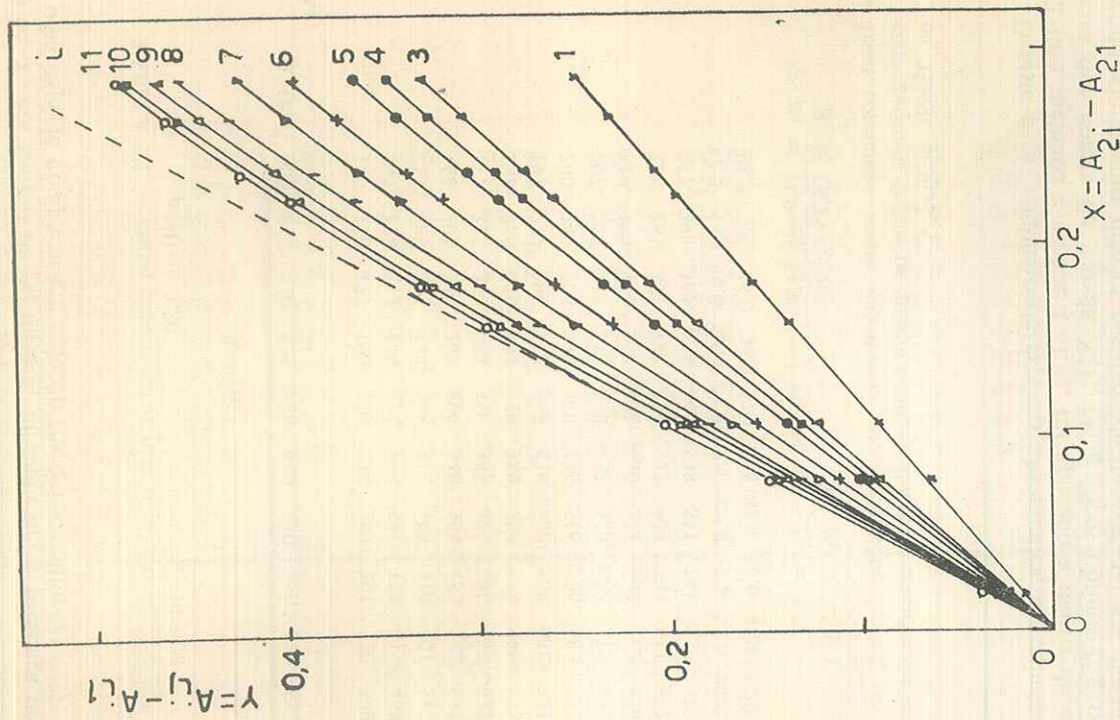


Figura 14 — Sistema Cu $(ClO_4)_2$ -glicina; p [H] = 2,60. Teste para $R = 2$, com valores calculados a partir dos dados da Tabela IX, para $C_m = 25$ mM.

do são considerados todos os pares de valores das variáveis X e Y (equação 2), obtêm-se sempre valores de β_1 negativos. A representa-

ção de Y, em função de X, mostra, nitidamente, a presença de mais de uma espécie complexa em solução (espécies polinucleares?).

TABELA XI — Dados experimentais para o cálculo de ϵ_1 e β_1 *
p [H] = 3,80 $C_1 = 10$ mM

A. 10^3

C_m (mM)	λ (nm)	600	610	620	625	630	640	650	660	670	680	690
30		127	150	177	190	205	234	263	291	320	349	376
50		147	178	212	230	250	290	331	377	419	463	510
60		155	189	227	247	268	312	360	410	461	517	567
70		166	203	244	267	290	340	394	450	512	571	630
80		177	215	260	283	310	365	423	486	555	622	690
90		183	226	276	302	329	389	454	528	599	673	749
100		191	237	288	318	346	410	480	569	638	721	801
110		200	249	306	336	368	436	516	596	683	775	862
120		207	258	315	348	380	452	538	622	715	811	907
130		218	270	331	368	401	480	571	662	762	870	976
140		228	285	351	388	424	512	603	704	811	922	1,04
150		237	296	365	406	444	538	631	741	850	970	1,10
ϵ_1		12,5	14,1	18,6	20,6	21,8	35,1	25,5	33,6	31,6	90,8	41,7
β_1		98,7	18,1	45,0	36,8	37,1	10,6	81,8	20,6	40,4	5,22	13,9

ap. $\beta_1 = 51,9 \pm 51,7$ \log ap. $\beta_1 = 1,72$
 $\beta_1 = 3,75 \times 10^7$ $\log \beta_1 = 7,57$

* Essas constantes foram calculadas, para cada comprimento de onda, empregando-se apenas os quatro últimos valores de absorbância contidos na Tabela acima.

O teste para o número de espécies absorventes, assumindo-se R = 2 (íon metálico e espécie CuL^+), foi aplicado à matriz de absorbâncias que consta da Tabela XII. Os gráficos obtidos (figura 15) mostram, claramente, desvios positivos da linearidade. Os desvios são mais pronunciados à medida que aumentam o comprimento de onda e a concentração em íon metálico, em comportamento similar ao observado para $p[H] = 2,60$. O interesse na determinação prévia do valor de β_1 baseia-se no fato de que quando essa constante é *a priori* conhecida, tornam-se mais fáceis as extrapolações das funções X_n de Fronaeus [52]. Pelo acima exposto, porém, verifica-se

TABELA XII — MATRIZ DE ABSORBÂNCIAS
p [H] = 380 $C_1 = 10$ mM

C_m (Mm)	λ (nm)	600	610	620	630	640	650	660	670	680	690
1	!	0,127	0,147	0,178	0,212	0,227	0,244	0,203	0,215	0,226	0,183
2	!	0,150	0,178	0,212	0,227	0,244	0,260	0,244	0,260	0,276	0,237
3	!	0,177	0,212	0,227	0,247	0,267	0,283	0,267	0,283	0,302	0,288
4	!	0,190	0,230	0,230	0,247	0,267	0,283	0,267	0,283	0,302	0,288
5	!	0,205	0,250	0,250	0,268	0,290	0,310	0,290	0,310	0,329	0,318
6	!	0,234	0,290	0,290	0,312	0,340	0,365	0,340	0,365	0,389	0,380
7	!	0,263	0,331	0,331	0,377	0,410	0,423	0,410	0,423	0,454	0,440
8	!	0,291	0,377	0,377	0,410	0,450	0,486	0,450	0,486	0,528	0,509
9	!	0,320	0,419	0,419	0,463	0,512	0,555	0,512	0,555	0,599	0,571
10	!	0,349	0,463	0,463	0,517	0,571	0,622	0,571	0,622	0,673	0,640
11	!	0,376	0,510	0,510	0,567	0,630	0,690	0,630	0,690	0,749	0,721
12	!	0,400	0,510	0,510	0,567	0,630	0,690	0,630	0,690	0,749	0,721
130	!	0,218	0,207	0,258	0,315	0,348	0,436	0,516	0,596	0,673	0,749
140	!	0,228	0,207	0,270	0,331	0,368	0,480	0,571	0,659	0,749	0,801
150	!	0,237	0,207	0,285	0,351	0,388	0,512	0,603	0,690	0,787	0,840

ram-se duas espécies complexas (X_1 é função linear de $[L^-]$ cujas constantes de estabilidade figuram na Tabela XIV.

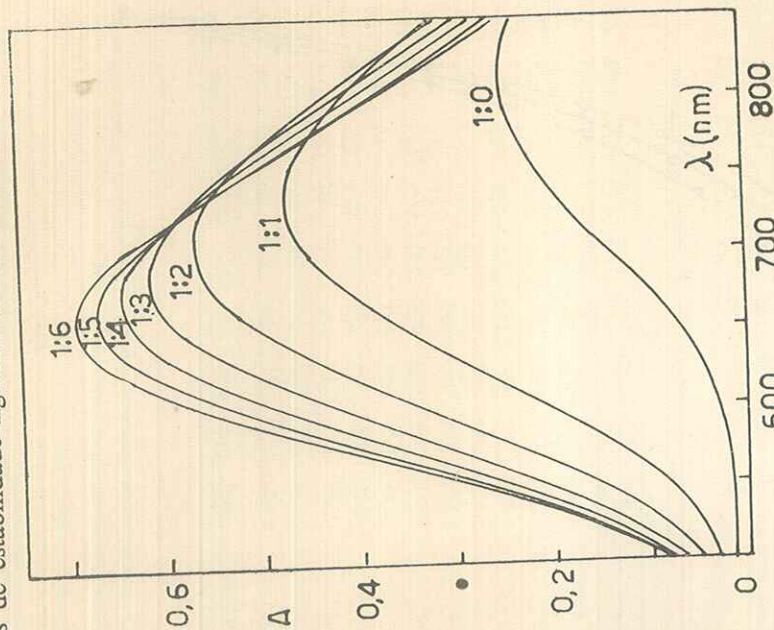


Figura 16 — Espectros de absorção de misturas Cu (C10₁₆)₂-glicina, a pH = 3,80, (C_m = 20 mM).

A aplicação da equação indicada por Rossotti e Rossotti [66], assumindo-se $N = 2$, para os valores de Z e $[L^-]$ correspondentes ao intervalo Z (0,23 — 0,93), forneceu constantes similares ($\log \beta_1 = 8,05$ e $\log \beta_2 = 14,95$).

Mediante o ajuste do polinômio: $X_0 = \sum_0^3 \beta_n [L^-]^n$ aos pares de valores X_0 e $[L^-]$ da Tabela XIV, obtiveram-se os seguintes resultados:

$$\begin{aligned} \beta_0 &\sim 1 \\ \beta_1 &= 1,304 \times 10^8 \quad (\log \beta_1 = 8,12) \\ \beta_2 &= 8,84 \times 10^{14} \quad (\log \beta_2 = 14,95) \\ \beta_3 &= - 3,08 \times 10^{21} \end{aligned}$$

a impossibilidade de contar com esse recurso.

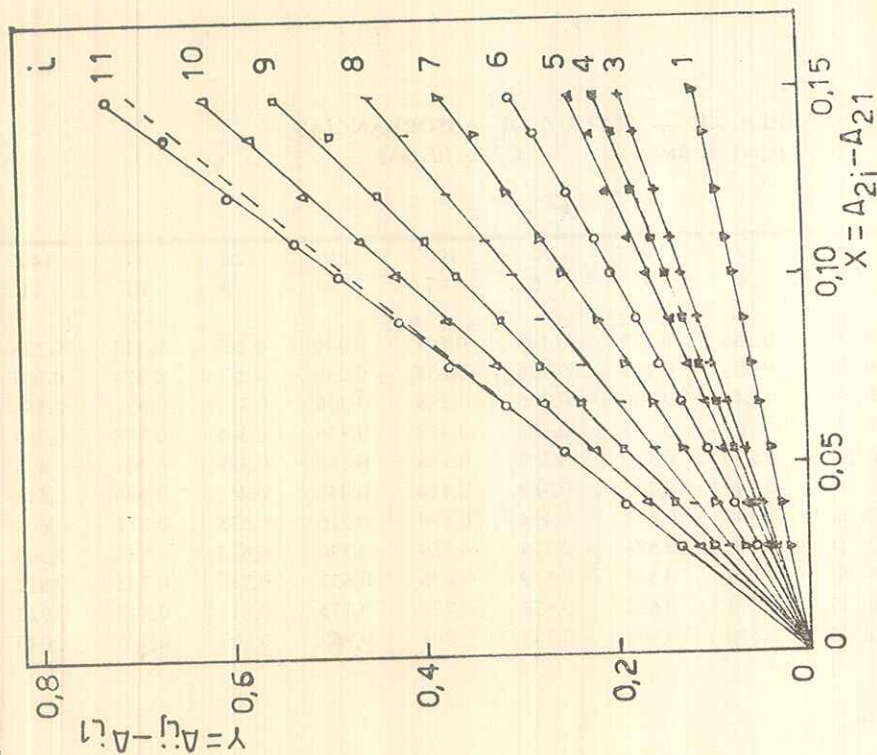


Figura 15 — Sistema Cu (C10₁₆)₂-glicina; pH = 3,80. Teste para $R = 2$, com valores calculados a partir dos dados da Tabela XII.

Na figura 16 estão representados os espectros de absorção de diferentes misturas de íon metálico e ligante. Como pode-se observar, há tendência para um máximo de absorção no entorno de 650 nm e verifica-se a existência de um ponto isobéstico a 715 nm.

A aplicação do método das "soluções correspondentes" ao sistema em estudo forneceu curvas ϵ vs. C_1 (figura 17) com razoável faixa de equidistância. Os dados experimentais obtidos visando-se a aplicação do método e os elementos necessários à obtenção das constantes acham-se, respectivamente, nas Tabelas XIII e XIV. Encontra-

TABELA XIII — ABSORBANCIAS RELATIVAS AO MÉTODO DAS SOLUÇÕES CORRESPONDENTES

p[H] = 3,80

A. 10³

C_m = 15 mM

C ₁ (mM)	λ (nm) →	600	610	620	625	630	640	650	660	670	680	690
0		13	16	21	24	27	33	43	50	60	70	82
5		35	54	65	71	76	88	101	116	129	141	156
10		94	113	130	140	149	166	184	200	217	230	245
20		161	186	210	221	233	257	279	298	317	330	341
30		216	241	270	281	296	320	340	360	375	388	396
40		259	289	318	330	343	365	385	400	413	420	428
50		294	325	354	366	377	398	415	429	438	443	445
60		323	354	380	393	405	424	439	450	458	460	460
70		346	378	404	416	426	444	458	468	470	470	468
80		364	396	420	433	441	459	470	478	480	478	471
100		413	445	470	481	491	510	520	522	521	515	506
120		420	453	478	488	498	513	520	521	518	510	493
150		450	480	510	519	526	538	542	540	533	522	508

C_m = 20 mM

0	19	24	31	34	38	47	58	70	84	99	116
5	70	84	99	108	116	131	149	166	183	200	218
10	108	128	149	160	170	191	216	237	257	277	294
20	188	220	250	266	280	311	339	365	389	409	426
30	259	295	330	348	365	398	428	450	473	491	509
40	318	358	395	411	429	460	488	515	533	548	557
50	368	408	445	463	478	513	538	557	571	580	585
60	413	455	491	512	528	554	577	591	601	607	607
70	447	488	529	543	559	582	601	615	622	623	621
80	474	519	556	571	583	608	623	634	640	639	631
100	523	566	600	615	628	648	660	666	666	660	649
120	561	601	637	650	660	680	690	691	687	687	660
150	598	640	671	685	696	710	717	716	716	691	681

C_m = 25 mM

0	24	31	39	44	48	60	74	89	108	126	146
7,5	95	116	136	147	158	180	203	228	250	273	295
12,0	136	161	188	201	216	243	270	298	324	349	371

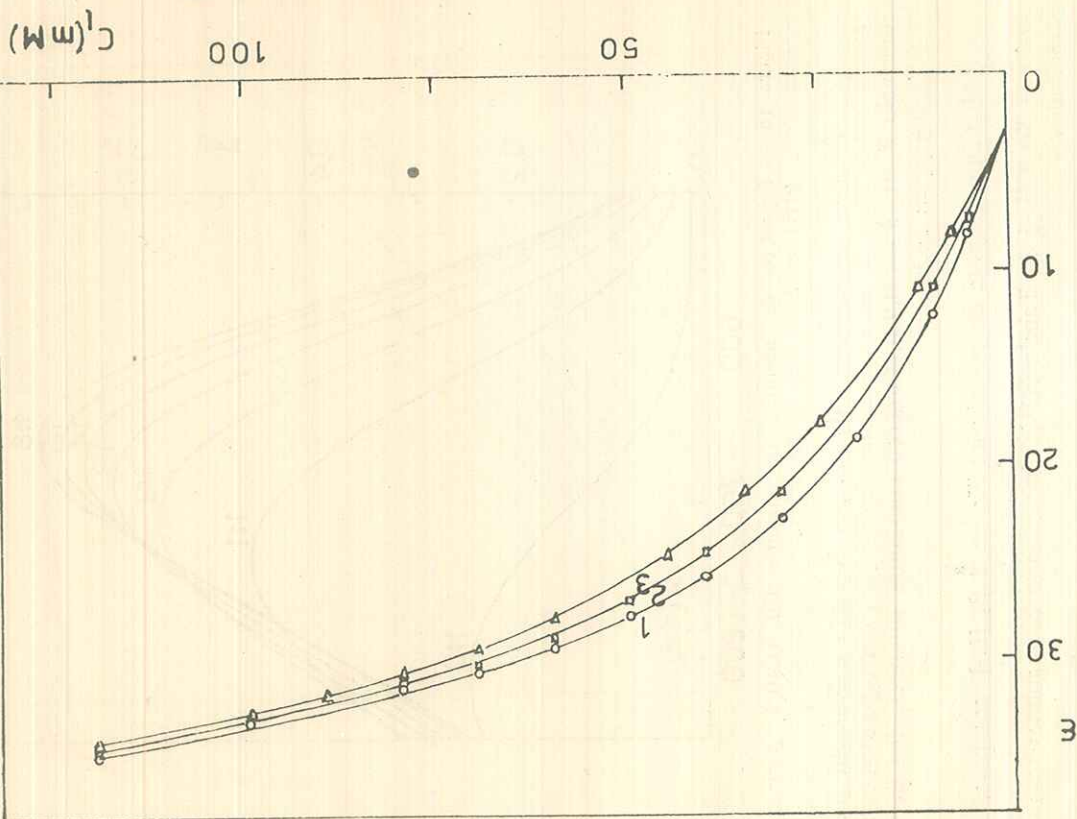


Figura 17 — Curvas e vs. C₁ para o sistema Cu(C10H₁₂O₄)₂-glicina; p[H] = 3,80; λ = 650 nm; curva 1 (C_m = 15,0 mM); curva 2 (C_m = 20 mM); curva 3 (C_m = 25 mM).

TABELA XIII (Continuação)

35,0	316	404	438	448	488	529	560	588	610	630
45,0	398	448	495	521	541	580	613	642	665	683
60,0	485	540	585	608	628	661	692	713	730	740
70,0	533	585	632	652	672	705	730	750	762	770
80,0	572	624	670	692	710	740	763	780	786	788
90,0	610	661	707	728	743	770	791	802	805	802
100,0	640	690	735	752	770	797	813	822	822	820
120,0	687	739	780	799	812	835	849	852	849	837
140,0	720	772	813	830	842	862	872	873	866	850
180,0	770	821	861	877	890	905	911	908	892	871

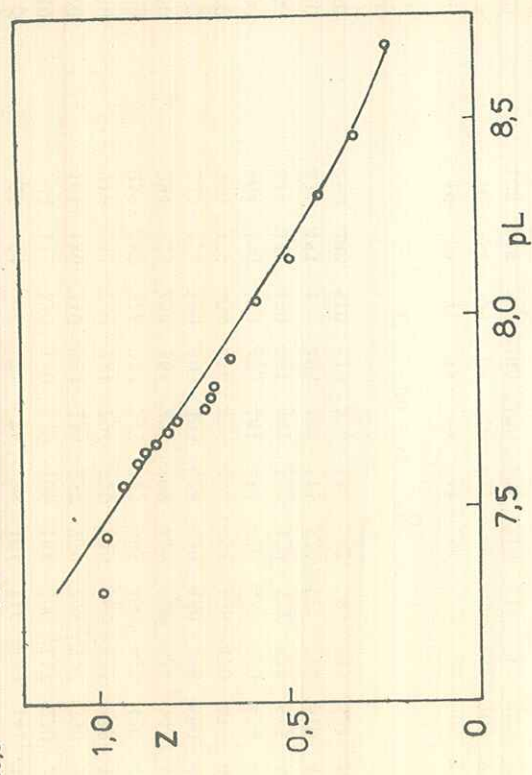


Figura 18 — Sistema Cu (C10,4)2-glicina. Curvas de formação experimental (círculos) e calculada (traço contínuo) a partir dos valores de β_1 e β_2 que constam da Tabela XIV.

TABELA XIV — SISTEMA Cu (10,4)2-GLICINA. COMPUTAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

p [H] = 3,80		$\lambda = 650 \text{ nm}$			
$[L^-]_0^* = 0,180 \times 10^{-8}$					
interpolado	$[L^-] \cdot 10^8$	Z	$Z/[L^-] \cdot 10^{-8}$	X_0	$X_1 \cdot 10^{-8}$
8,00	0,00148	0,205	0,227	1,11	1,29
10,0	0,00253	0,350	0,314	0,898	1,48
12,0	0,00353	0,489	0,407	0,833	1,68
14,0	0,00508	0,703	0,486	0,691	1,97
16,0	0,00660	0,913	0,579	0,634	2,26
18,0	0,00925	1,28	0,646	0,505	2,80

TABELA XIV (Continuação)

19,0	0,0106	1,47	0,690	—	—
19,5	0,0116	1,61	0,698	—	—
20,0	0,0125	1,73	0,713	0,411	1,44
21,0	0,0136	1,89	0,791	—	—
21,5	0,0145	2,01	0,816	—	—
22,0	0,0154	2,13	0,846	0,396	1,47
22,5	0,0163	2,25	0,875	—	—
23,0	0,0175	2,41	0,893	—	—
24,0	0,0199	2,76	0,934	0,339	1,53
26,0	0,0269	3,72	0,978	0,263	1,60
28,0	0,0370	5,11	0,989	0,193	1,68

$\log \beta_1 = 8,12$
 $\log \beta_2 = 14,91$

* — A partir desse valor de $[L^-]$ realizou-se a integração gráfica da curva Z / $[L^-]$ visando a obtenção dos valores $X [L^-]$ / $X [L^-]_0$ (Cf. Ahrlund [71]).

O valor negativo obtido para β_3 é prova da não existência da espécie CuL^{-3} , nas condições estudadas. Essa evidência fica reforçada tendo em conta que o valor limite de ϵ nas curvas ϵ vs. C_1 (figura 17) é inferior ao valor de ϵ_2 fornecido pela literatura [41].

A figura 18 mostra que existe uma série de valores experimentais de Z coincidindo com os calculados a partir das constantes β_1 e β_2 que acham-se na Tabela XIV, o que revela uma razoável compatibilidade das constantes com os dados experimentais.

Aplicou-se também o método da "projeção de faixas de incerteza" [67-69], assumindo-se $N = 2$, aos dados da Tabela XIV. Os resultados obtidos foram:

$$\log \beta_1 = 8,10 \pm 0,02$$

$$\log \beta_2 = 14,92 \pm 0,04$$

que estão em boa concordância com os acima citados.

A verificação do número de espécies absorventes em soluções foi efetuada com o auxílio do método de Coleman *et al.*, já descrito, assumindo-se $R = 2$ (Cu^{+2} , CuL + e CuL_2). Usou uma matriz de absorbâncias composta a partir dos dados que figuram na Tabela XII ($C_m = 15 \text{ mM}$). A referida matriz de absorbâncias foi construída com dados correspondentes ao intervalo $C_1 = 5-60 \text{ mM}$. A figura 19 revela que

$$Z = \sum_1^3 n \beta_n [L^-]^n / \sum_0^3 \beta_n [L^-]^n$$

$$\beta_3 = \frac{(1-Z) \beta_1 [L^-] + (2-Z) \beta_2 [L^-]^2 - Z}{(Z-3) [L^-]^3} \quad (3)$$

empregando os valores de β_1 e β_2 que constam da Tabela XIV, e aproveitando valores de Z e $[L^-]$ correspondentes a $Z > 2$, obtidos por titulação segundo o método de Bjerrum. Os resultados encontram-se na Tabela XV.

TABELA XV — DETERMINAÇÃO DE β_3 PARA O SISTEMA Cu (C10₄)₂ -GLICINA, A PARTIR DE DADOS OBTIDOS PELO MÉTODO DE BJERRUM

Z	$[L^-] \times 10^3$	$C_1 = 900\text{mM}$	$\beta_1 = 1,318 \times 10^8$	$\beta_2 = 8,128 \times 10^{14}$	$\log \beta_3$
2,010	4,69			$\beta_3 \times 10^{15}$	15,24 ^r
2,007	5,46				15,02 ^r
2,041	5,93				15,77
2,046	7,34				15,73
2,082	8,47				15,93
2,087	10,39				15,92
2,158	11,90				16,11
2,279	13,53				16,37 ^r
2,433	17,11				16,56 ^r

$\log \beta_3 \sim 15,9$; r = valores rejeitados

Apesar de ser apenas uma estimativa, o valor de $\log \beta_3$ obtido a partir dos dados da Tabela XV, é comparável aos registrados na literatura [1, 2].

III.5 — Outras Considerações sobre o sistema Cu(ClO₄)₂-glicina

Como já foi afirmado por diversos autores [50, 74-76], os métodos espectrofotométricos disponíveis para o estudo de equilíbrios em solução têm uma série de limitações, fato que pode ser constatado neste trabalho. A utilidade, porém, desses métodos, revela-se principalmente quando são empregados simultaneamente com outros (tais como os potenciométricos), porque só eles têm acesso a certas regiões do equilíbrio. Além disso, os métodos espectrofotométricos têm o recurso de examinar o sistema a diversos comprimentos de onda, o que pode con-

os pontos tendem a obedecer relações lineares, com dispersão superior àquela já observada, em idênticas circunstâncias, para $p[H] = 5,00$ (figura 7). Admitindo-se a baixa probabilidade de ocorrência da espécie CuL⁻³, nas condições estudadas, as dispersões que se constatarem (claramente superiores às atribuíveis a erros experimentais [60]), parecem revelar a existência de espécies protonadas e/ou polinucleares, especialmente as primeiras.

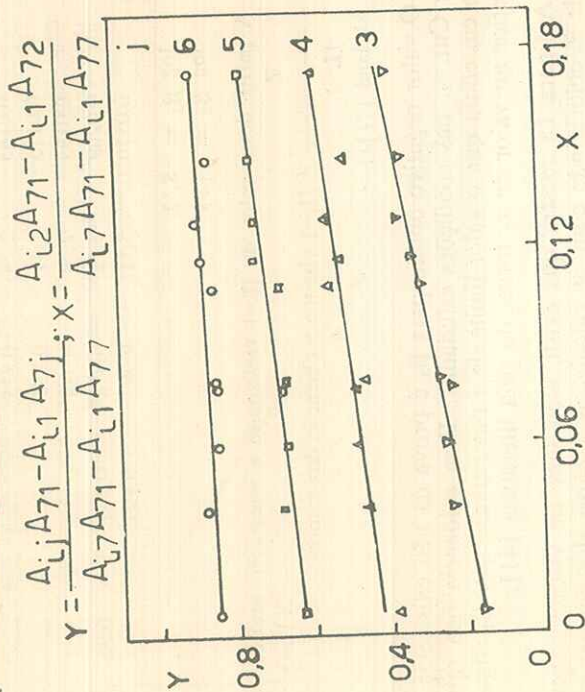


Figura 19 — Sistema Cu (C10₄)₂-glicina; $p[H] = 3,80$. Teste para R = 3, com valores calculados a partir dos dados da Tabela XIII, para $C_m = 15 \text{ mM}$.

III.4 — Estimativa da constante β_3

Como já foi mencionado no estudo do sistema a $p[H] = 5,00$, existem evidências da presença da espécie CuL⁻³, cuja constante não foi possível determinar através da aplicação dos métodos até aqui descritos. Por esse motivo decidiu-se aplicar o método de Bjerrum [70], empregando altas proporções ligante/metal ($C_l/C_m = 90$). Os valores obtidos para as constantes β_1 e β_2 foram inferiores às já obtidas por outros métodos. Tentou-se chegar a uma estimativa da constante β_3 mediante aplicação da equação (3), deduzida através de um arranjo da função de formação para três complexos binários e mononucleares:

duzir à obtenção de evidências sobre reações laterais à complexação, existência de espécies protonadas etc, além de facilitar a interpretação dos dados experimentais como, por exemplo, na circunstância de aparecimento de pontos isobésticos nos espectros.

A análise dos dados referentes ao sistema em estudo, apresentada pela literatura [11-17], revela que a espectrofotometria foi raramente empregada e, nos casos em que o foi, não se tirou o devido proveito dessa técnica. Em conexão ao referido, é oportuna a análise dos resultados obtidos neste trabalho, operando-se a $p[H] = 3,80$. As constantes β_1 e β_2 , computadas através dos pares de valores Z e $[L^-]$, com auxílio de diferentes técnicas, apresentaram, entre si, boa concordância. Esses valores concordam, também, com os obtidos com elevado rigor experimental — por meio de métodos potenciométricos [13-16]. Apesar disso, verifica-se apenas uma razoável compatibilidade entre as constantes de formação e os dados experimentais obtidos neste trabalho. Assim mesmo, a citada compatibilidade verifica-se somente para valores de Z inferiores à unidade. Essa constatação indica que β_1 e β_2 estão afetadas de erros. O estudo espectrofotométrico do sistema — realizado através da aplicação do método de Coleman *et al.* [60] — forneceu evidências de que, mesmo para o intervalo de C_1 correspondente aos valores de $Z > 1$, o sistema encerra mais de duas espécies complexas, o que explicaria, pelo menos em parte, as discrepâncias entre os valores experimentais e calculados da função de formação. Assim sendo, o estudo dos equilíbrios envolvidos no sistema, assumindo-se apenas a presença de espécies binárias e quelatadas (procedimento adotado pela maioria dos autores) conduz, geralmente, a valores distorcidos para as respectivas constantes de estabilidade.

Comparando-se os espectros que aparecem nas figuras 1, 16 e 20 e, considerando alguns dos resultados apresentados ao longo deste trabalho, podem-se estabelecer certas correlações. Assim, na figura 1 ($p[H] = 5,00$), podem ser diferenciados três tipos de bandas, observando os espectros no sentido das concentrações crescentes de ligante nas misturas:

- Tipo I — bandas cujo λ máx. tende a 625 nm (aprox.)
 - Tipo II — bandas intermediárias, com λ máx. tendendo a 650 nm (aprox.)
 - Tipo III — bandas cujo λ máx. tende a 710-725 nm.
- Além disso, o espectro apresenta um ponto isobéstico a $\lambda \sim 690$ nm (PI ~ 690).
- Na figura 16 ($p[H] = 3,80$), aparecem claramente as bandas dos tipos II e III, além de um ponto isobéstico a $\lambda \sim 715$ nm (PI ~ 714).

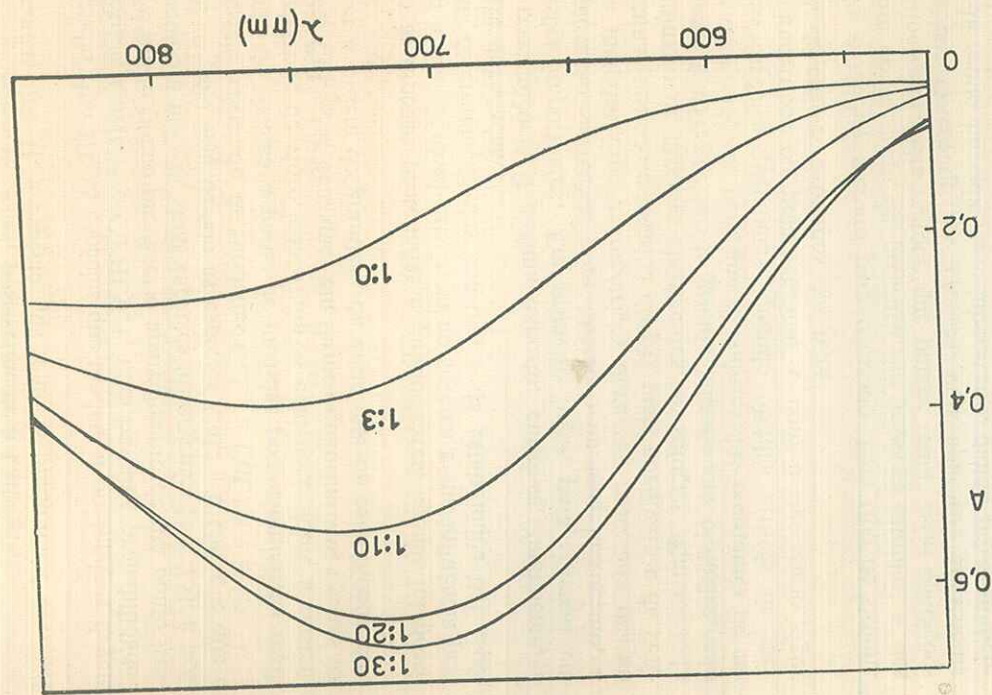


Figura 20 — Espectros de absorção de misturas Cu(C10₄)₂-glicina, a $p[H] = 2,60$ ($C_m = 20$ mM).

Na figura 20 $p[H] = 2,60$, aparecem apenas bandas do tipo III, sem ponto isobético.

Nas bandas tipo I, a(s) espécie(s) que tende(m) a predominar deve(m) ser a(s) CuL_m ($n > 2$), possivelmente a CuL^{-3} .

Nas bandas tipo II, a espécie que tende a predominar deve ser a CuL_2 .

Nas bandas tipo III, as espécies que tendem a predominar devem ser Cu^{+2} , CuL^+ , $Cu(HL)^{+2}$ e $Cu(HL)L^+$, com bastante probabilidade.

Como é muito pouco provável o aparecimento de um ponto isobético associado a mais de duas espécies absorventes [50, 75], é possível que PI ~ 690 seja devido às espécies CuL^{-3} e CuL_2 , e que o PI ~ 715 esteja associado às entidades CuL_2 e CuL^+ .

O estudo do sistema a partir de medidas potenciométricas realizadas com eletrodo de vidro, confirmou as evidências sobre a existência da espécie CuL^{-3} se bem que, em termos quantitativos, apenas foi possível obter a ordem de grandeza da constante de estabilidade correspondente.

Quanto às espécies protonadas e polinucleares, apenas foi possível constatar a sua provável existência no sistema e sua influência perturbadora na determinação das constantes de estabilidade das espécies simples e quelatadas.

Como consequência do oacima exposto, chega-se, finalmente, a duas conclusões importantes. Em primeiro lugar, para sistemas em que a complexação se realiza com liberação de íons hidrogênio, a aplicação de métodos espectrofométricos deve ser precedida de um estudo preliminar visando a escolha do pH mais adequado e da verificação do número de espécies absorventes em solução. Em segundo lugar, o sistema Cu(II)-glicina, de grande importância biológica, não é totalmente conhecido, se bem que os valores das constantes de estabilidade das espécies quelatadas, quando obtidas através de métodos potenciométricos ou polarográficos e com o necessário rigor experimental, devem ser próximos dos reais.

Contudo, o melhor método para o estudo deste tipo de sistema deve levar em conta, além da presença das espécies simples, a das mistas e polinucleares. Um método que parece reunir essas condições é o processo por Österberg [36, 77, 78], cuja aplicação ao sistema em estudo está sendo iniciada neste laboratório, dando prosseguimento ao presente trabalho.

AGRADECIMENTO

Um dos autores (S.T.V.) agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de uma Bolsa que proporcionou-lhe a oportunidade de participar do trabalho aqui descrito.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 — L. G. Sillén e A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special publication 17, The Chemical Society, London, 1964.
- 2 — L. G. Sillén e A. E. Martell, "Stability Constants of Metal-Ion Complexes", Special publication 25, The Chemical Society, London, 1971.
- 3 — I. Klotz e H. Fiess, J. Phys. Colloid. Chem., 55, 101 (1951).
- 4 — A. Albert, Biochem. J., 50, 690 (1952).
- 5 — A. Albert, Biochem. J., 54, 646 (1953).
- 6 — J. Feisach, P. Aisen e W. E. Blumberg (Eds.), "The Biochemistry of Cooper", Academic Press, N. York, 1966.
- 7 — H. Sigel (Ed.), "Metal Ions in Biological Systems", Vol. 3, Marcel Dekker, N. York, 1974.
- 8 — R. Österberg, Coord. Chem. Rev., 12, 309 (1974).
- 9 — J. T. Smith e V. M. Docto., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 775 (1975).
- 10 — M. S. El-Ezaby e N. Gayed, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 1065 (1975).
- 11 — *Idem* ref. 1, p. 379.
- 12 — *Idem* ref. 2, p. 266.
- 13 — F. J. C. Rossotti e H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", Mc Graw-Hill, N. York, 1961, p. 100.
- 14 — G. Fraglia, F. J. C. Rossotti e H. S. Rossotti, Inorg. Chim. Acta., 4, 488 (1970).
- 15 — A. Gergely e I. Sóvágó, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 4355 (1973).
- 16 — A. Gergely, I. Nagypal e E. Farkas, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 551 (1975).
- 17 — M. Israeli e L. D. Pettit, J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 999 (1975).
- 18 — R. M. Keefer, J. Am. Chem. Soc., 70, 476 (1948).
- 19 — C. B. Monk, Trans. Faraday Soc., 47, 285 (1951).
- 20 — R. N. Izatt, J. J. Christensen e V. Kothari, Inorg. Chem., 3, 1565 (1964).
- 21 — K. P. Anderson, W. O. Greenhalgh e R. M. Izatt, Inorg. Chem., 5, 2166 (1966).
- 22 — A. Albert e E. P. Serjeant, "Ionization Constants of Acids and Bases", Methuen, London, 1962, pp. 154-167.
- 23 — F. Basolo e Y. T. Chen, J. Am. Chem. Soc., 76, 953 (1954).
- 24 — H. Siegel e R. Griesser, Helv. Chim. Acta., 50, 1842 (1967).
- 25 — H. A. Mc Kenzie e D. P. Mellor, Austral. J. Chem., 14, 562 (1961).
- 26 — A. Gergely, I. Nagypal e J. Mogzes, Acta Chim. Acad. Sci. Hung., 51, 381 (1967).

- 27 — E. Ferrell, J. M. Ridgion e H. L. Riley, *J. Chem. Soc.*, 1440 (1934)
- 28 — H. V. Flood e V. Lorzs, *Tidskr. Kemi Ber.*, 5, 83 (1945).
- 29 — B. R. James e R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2007 (1961).
- 30 — V. Jokl, *J. Chromatogr.*, 14, 71 (1964).
- 31 — D. L. Leussing e K. S. Bai, *Anal. Chem.*, 40, 575 (1968).
- 32 — M. Bonnet, R. P. Martin e R. A. Pâris, *Bull. Soc. Chim. France*, 176 (1965).
- 33 — J. Curchod, *J. Chim. Phys.*, 53, 182 (1956).
- 34 — E. J. Corey e J. C. Bailar, *J. Am. Chem. Soc.*, 81, 2620 (1959).
- 35 — H. Irving e L. D. Pettit, *J. Chem. Soc.*, 1546 (1963).
- 36 — R. Österberg, *Acta Chem. Scand.*, 14, 471 (1960).
- 37 — P. A. Kober e K. Sugiusa, *Am. Chem. J.*, 48, 383 (1912).
- 38 — R. K. Gould e W. C. Vosburgh, *J. Am. Chem. Soc.*, 64, 1630 (1942).
- 40 — M. Quintin, *J. Chim. Phys.*, 47, 898 (1950).
- 41 — R. C. Mercier, M. Bonnet e M. R. Pâris, *Bull. Soc. Chim. France*, 2926 (1965).
- 42 — K. B. Yatsimirskii, *Zhur. Neorg. Khim.*, 1, 2306 (1956).
- 43 — *Idem* ref. 13, p. 281.
- 44 — M. T. Beck, "The Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand-Reinhold Co., London, 1970, p. 96.
- 45 — C. J. Harwkins e D. D. Perrin, *Inorg. Chem.*, 2, 839 (1963).
- 46 — L. G. Sillén, *Rec. Trav. Chim. Pays. Bas*, 75, 705 (1956).
- 47 — *Idem* ref. 1, pp. 59-60.
- 48 — *Idem* ref. 2, p. 26.
- 49 — K. B. Yatsimirskii e V. P. Vasil'ev, "Instability Constants of Complex Compounds", Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 52.
- 50 — W. A. E. Mc Bryde, *Talanta*, 21, 979 (1974).
- 51 — M. Molina, C. V. Melios, A. C. Massabni e T. Takaki, *Ciência e Cultura* (supl.), 26 (7), 128 (1974); *J. Coord. Chem.* (enviado para publicação).
- 52 — S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.*, 4, 72 (1950); 5, 139 (1951).
- 53 — G. W. Ewing, "Instrumental Methods of Chemical Analysis", McGraw-Hill, New York, 1954, pp. 370-371.
- 54 — H. A. Flaschka, "EDTA Titrations", Pergamon Press, Oxford, 1964, p. 85.
- 55 — G. Saini e G. Ostacoli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 8, 346 (1958).
- 56 — F. Galebeck, "O sistema Tetracarbonil ferrato-Zinco. Equilíbrios em solução aquosa", Tese, Instituto de Química, U.S.P., 1970, p. 38.
- 57 — G. W. Haupt, *J. Res. Natl. Bur. Stds.*, 48, 415 (1952).
- 58 — P. Senise e O. E. S. Godinho, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 3641 (1970).
- 59 — R. P. Martin e R. A. Pâris, *Bull. Soc. Chim. France*, 570 (1963).
- 60 — J. S. Coleman, L. P. Varga, J. H. Mastin, *Inorg. Chem.*, 9, 1015, (1970).

- 61 — F. E. Lohman, *Anal. Chem.*, 30, 972 (1958).
- 62 — *Idem* ref. 13, pp. 276-277.
- 63 — J. Bjerrum, *Kgl. Danske Videnskab. Seltitiskab Mat.-fys. Medd.*, 21, n° 4, (1944).
- 64 — *Idem* ref. 13, pp. 282-284.
- 65 — *Idem* ref. 44, pp. 97-100.
- 66 — *Idem* ref. 13, p. 110.
- 67 — F. J. C. Rossotti, H. S. Rossotti e L. G. Sillén, *Acta Chem. Scand.*, 10, 203 (1956).
- 68 — *Idem* ref. 13, pp. 99-101.
- 69 — *Idem* ref. 44, pp. 64-66.
- 70 — J. Bjerrum, "Metal Ammine Formation in Aqueous Solution", P. Haase and Son, Copenhagen, 1941 (re-impressão de 1957).
- 71 — S. Ahrland, *Acta Chem. Scand.*, 3, 783 (1949).
- 72 — R. M. Wallace e S. M. Katz, *J. Phys. Chem.*, 68, 3890 (1964).
- 73 — *Idem* ref. 13, pp. 278-279.
- 74 — *Idem* ref. 13, pp. 270-274.
- 75 — *Idem* ref. 44, pp. 85-86.
- 76 — H. Rossotti, *Talanta*, 21, 809 (1974).
- 77 — R. Österberg, *Acta Chem. Scand.*, 19, 1445 (1965).
- 78 — *Idem* ref. 44, pp. 152-156.