



# ESTUDO POTENCIOMÉTRICO DO IÃO PRATA EM SOLUÇÕES ALCALINAS POR MEIO DO ELÉCTRODO SELECTIVO DE SULFETO DE PRATA

*Determina-se a estrutura dos complexos de Ag com o  $\text{OH}^-$  e as respectivas constantes de equilíbrio. Adicionaram-se quantidades sucessivas de solução padrão de nitrato de prata a um electrólito inerte, cujo pH e força iónica foram previamente ajustados. Registaram-se os valores da força electromotriz da pilha após cada adição de solução de prata e determinou-se a concentração do ião prata a partir duma curva de calibração. As concentrações dos diversos complexos foram deduzidas da diferença entre a concentração total de prata e a do ião prata. Os resultados experimentais mostram que o único complexo existente em solução é  $\text{AgOH}$ .*

## 1 — INTRODUÇÃO

Têm sido mencionados na literatura vários tipos de complexos formados entre os iões prata e hidróxido em soluções aquosas. Enquanto nalguns trabalhos se admite que o complexo mais importante é o  $\text{AgOH}$  [1, 2], noutros os resultados são explicados pela existência deste espécie conjuntamente com  $\text{Ag}(\text{OH})_2^-$  [3 a 5] ou, simplesmente, por esta última [6]. Embora menos frequentemente, tem ainda sido referida a presença de complexos com números de coordenação 3 e 4. Além dos complexos mononucleares, alguns autores admitem a existência de complexos polinucleares tais como  $\text{Ag}_2\text{OH}^+$ ,  $\text{Ag}_2(\text{OH})_2^-$  e  $\text{Ag}_3(\text{OH})_4^-$  [7, 8].

A diversidade das espécies consideradas pelos diferentes autores leva naturalmente a que sejam bastante diferentes os valores atribuídos às constantes dos vários equilíbrios entre os iões prata e hidróxido.

Muitos estudos sobre este assunto têm sido realizados através de medidas potenciométricas usando eléctrodos de vidro ou eléctrodos metálicos de prata.

Pareceu-nos que um estudo potenciométrico com o eléctrodo selectivo de sulfeto de prata poderia dar valiosa contribuição para o conhecimento das espécies existentes em solução e possibilitar o cálculo dos valores das respectivas constantes de equilíbrio. Com efeito, nas medidas potenciométricas do ião prata em soluções diluídas, têm sido atribuídas a este eléctrodo reais vantagens sobre o eléctrodo metálico, principalmente por este último apresentar valores apreciáveis de sobrevoltagem de cristalização, o que origina imprecisões nas medidas da ordem de grandeza de alguns milivolts [9 a 11].

Além disso, o eléctrodo de vidro em meio alcalino é menos sensível do que os eléctrodos de medida directa da actividade do ião prata. Efectivamente, mesmo admitindo ser possível medir variações de pH com uma precisão de 0,001 unidades, as quantidades de prata envolvidas na formação do complexo  $\text{AgOH}$  são da ordem de grandeza de  $2 \times 10^{-6}$  M em soluções de  $\text{pH} = 11$  e de  $2 \times 10^{-5}$  M em soluções de  $\text{pH} = 12$ , valores muito elevados comparados com os que se conseguem apreciar, por exemplo, com o eléctrodo de  $\text{Ag}_2\text{S}$ .

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes usados eram de qualidade Analar e a água utilizada na preparação das soluções foi bidestilada em quartzo. O hidróxido de sódio usado no ajustamento do pH foi previamente libertado de carbonato e as soluções conservadas fora da acção do anidrido carbónico do ar.

As medidas da actividade do ião prata foram feitas com a seguinte célula

Ag, Ag <sub>2</sub> S	solução de Ag <sup>+</sup> electrólito inerte	KNO <sub>3</sub> (1M)	KCl (sat)	AgCl, Ag
--------------------------	--	--------------------------	--------------	-------------

o eléctrodo selectivo de Ag<sub>2</sub>S era o modelo 94-16 da firma Orion e o eléctrodo de referência era o de prata/cloreto de prata de dupla junção, modelo 90-02-00 da mesma firma.

A força electromotriz da célula foi medida com um electrómetro digital Orion, modelo 801. A célula era constituída por um copo de teflon introduzido num vaso de vidro de parede dupla, através da qual era feita a circulação de água dum termóstato. A temperatura era, assim, mantida a  $25 \pm 0,05$  °C. A agitação da solução no interior da célula era feita magneticamente, sendo a barra metálica revestida por teflon. A solução era mantida sob uma atmosfera de azoto.

As curvas da força electromotriz (E) em função da concentração da prata obtiveram-se adicionando, com uma seringa micrométrica de precisão, quantidades sucessivas da solução de prata a 50 cm<sup>3</sup> de electrólito inerte, cuja concentração fora calculada de modo a obter a força iónica desejada, e o pH ajustado a 7.

Nas medidas da actividade do Ag<sup>+</sup> em meio alcalino seguiu-se uma técnica semelhante à usada nas medidas em meio neutro, isto é, adicionaram-se quantidades sucessivas de prata a soluções cujo pH e força iónica foram fixados com hidróxido e nitrato de sódio. Em algumas experiências os sais de sódio foram substituídos por sais de cézio e de potássio.

Antes e depois de cada série de medidas os eléctrodos eram verificados com uma solução de força iónica igual a 0,1, de pH igual a 7 e de concentração do ião prata igual a  $10^{-4}$  M, tendo-se verificado sempre uma boa reprodutibilidade na leitura.

Ao fim de cada experiência deixava-se o copo de teflon durante algumas horas com uma solução de ácido nítrico aproximadamente 6N.

## 3 — RESULTADOS

Os gráficos da fig. 1 representam os valores de E em função da concentração da prata em soluções de nitrato de sódio de várias forças iónicas. Como o

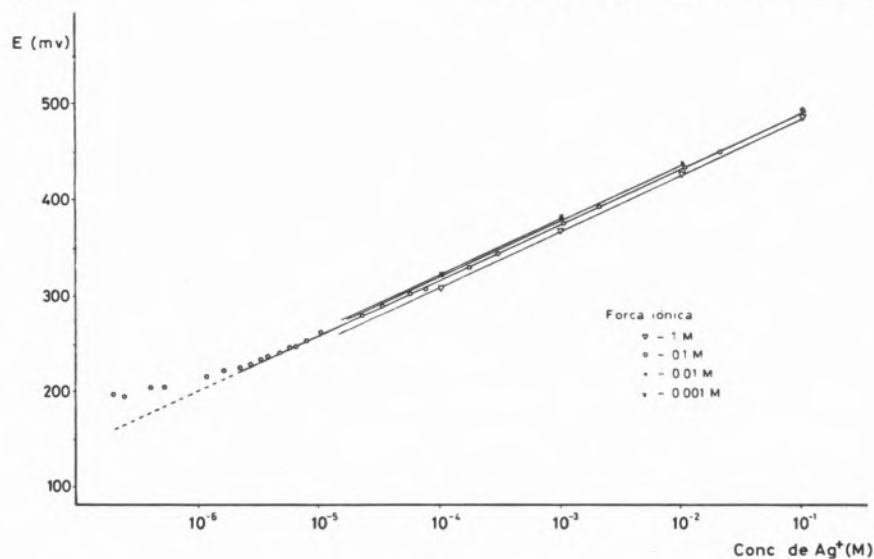


Fig. 1

Força electromotriz em função da concentração de Ag<sup>+</sup> para vários valores de força iónica; electrólito inerte-nitrato de sódio, pH = 7. Abcissas em escala logarítmica

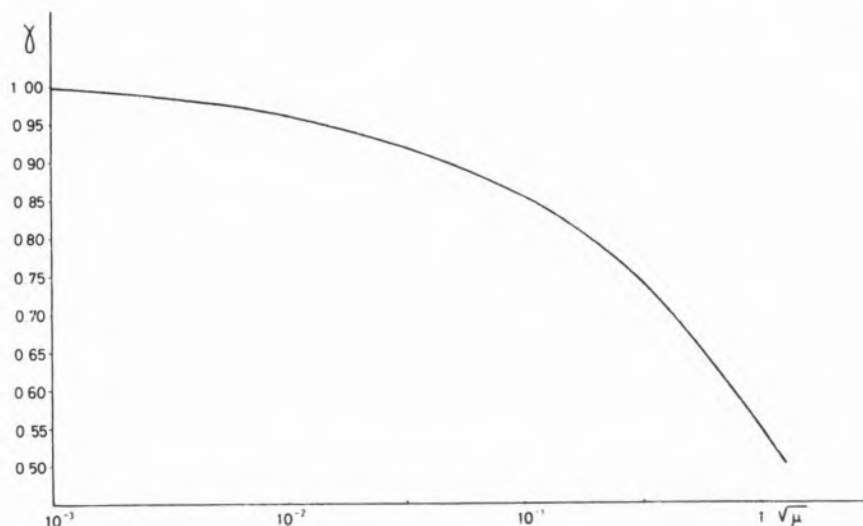


Fig. 2

*Coefficiente de actividade de  $\text{Ag}^+$  em função de  $\mu^{1/2}$ . Abcissas em escala logarítmica*

pH das soluções era igual a 7, toda a prata adicionada à solução se mantinha na forma de  $\text{Ag}^+$ . Foi a partir destes gráficos que se determinaram as concentrações do  $\text{Ag}^+$  nas diferentes soluções estudadas neste trabalho. Os gráficos logarítmicos apresentam curvas lineares até concentrações de  $\text{Ag}^+$  da ordem de grandeza de  $2 \times 10^{-6} \text{ M}$ , sendo o coeficiente angular das rectas igual a 59 mV, valor igual ao teoricamente previsto.

Com os dados da fig. 1 pode construir-se um gráfico de valores de E em função da força iónica,  $\mu$ ; por extrapolação para  $\mu = 0$  calculam-se os coeficientes de actividade do ião prata. Os resultados obtidos para estes coeficientes são dados na fig. 2. Até  $\mu = 0,1$  os valores obtidos por nós concordam com os que se encontram na literatura e que foram determinados experimentalmente por outros processos [12] ou calculados teoricamente [13]. Para os valores de  $\mu$  entre 0,1 e 1 os resultados que obtivemos são superiores aos encontrados por outros métodos [12].

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio em soluções para este valor de pH é muito pequeno e a reprodutibilidade de resultados mostrou-se excelente.

Na fig. 3 representam-se os valores de E em função da concentração total da prata ( $C_{\text{Ag}}$ ) para vários valores de pH e força iónica. A maior parte dos resultados refere-se a soluções em que se usou o nitrato de sódio como electrólito inerte, apresen-

tando-se, no entanto, na mesma figura alguns resultados em que o ião sódio foi substituído pelos iões potássio e cério. Como se verifica, o catião não tem qualquer influência no comportamento potenciométrico da prata.

A variação de E com  $\log C_{\text{Ag}}$  é linear em todos os casos estudados, podendo fazer-se leituras a partir dos valores de  $C_{\text{Ag}}$  cerca de  $5 \times 10^{-7} \text{ M}$  até precipitação do hidróxido de prata. Nesta região do pH os coeficientes angulares das rectas variam de 66,5 a 70,5, os equilíbrios são bastante mais difíceis de atingir e a reprodutibilidade é mais pobre do que a verificada para soluções de pH = 7.

Dos gráficos da fig. 3 tiram-se os valores da concentração do ião prata para a qual se começa a dar a precipitação do hidróxido de prata. O valor calculado para o produto de solubilidade corrigido para  $\mu = 0$  através dos coeficientes de actividade é igual a  $(5,4 \pm 0,2) \times 10^{-9}$ . Este resultado é da ordem de grandeza do encontrado por alguns autores [2], um pouco inferior ao de outros [4], mas cerca de dez vezes menor do que o referido em muitos trabalhos [14].

Conjugando os dados das figs. 1 e 3 é possível, em princípio, identificar as espécies de complexos formados pelos iões  $\text{Ag}^+$  e  $\text{OH}^-$  em solução e calcular as respectivas constantes de equilíbrio. Com efeito, entrando na fig. 1 com o valor de E correspondente a um dado  $C_{\text{Ag}}$  tirado da fig. 3, determina-se a concentração de  $\text{Ag}^+$  e a diferença

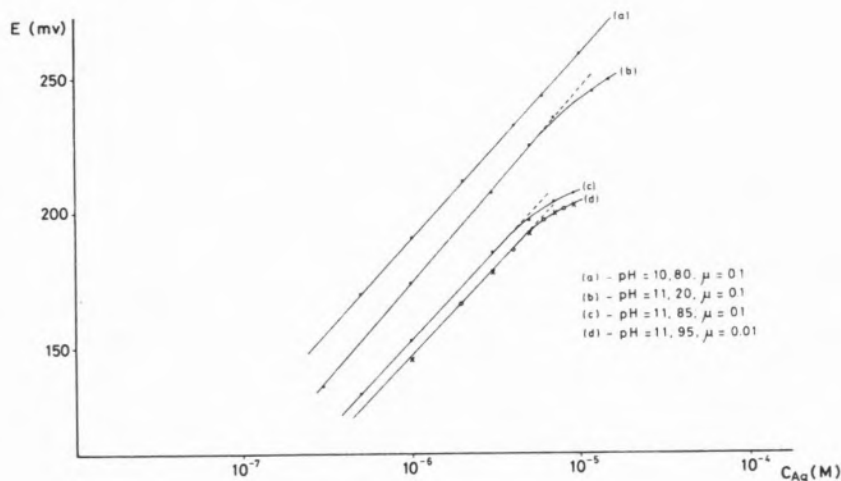


Fig. 3

Valores de  $E$  em função da concentração total da prata para vários valores de  $pH$ , força iónica e electrólito inerte. Electrólito inerte:  $\cdot$   $NaNO_3$ ,  $\times$   $KNO_3$ ,  $\circ$   $CsNO_3$ . Abcissas em escala logarítmica

entre estas duas concentrações dá a concentração do complexo ou complexos de prata.

No Quadro I apresentam-se os resultados de algumas das experiências realizadas em soluções de nitrato de sódio e de força iónica igual a 0,1. Os valores de  $(C_{Ag} - [Ag^+])/[Ag^+]$  figuram na última coluna deste quadro. A partir deles verifica-se que, à medida que  $C_{Ag}$  aumenta, a relação entre a prata complexada e a livre vai diminuindo, resultado aliás esperado devido ao facto, já atrás referido, de os coeficientes angulares das rectas dos gráficos da fig. 3 serem superiores aos da fig. 1.

#### 4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Uma das primeiras questões que interessa resolver é a de saber quais os complexos que se formam. Se a complexação do  $Ag^+$  com  $OH^-$  for a única causa que faz com que a concentração daquele catião seja inferior a  $C_{Ag}$ , a concentração total dos complexos formados é dada pela diferença  $(C_{Ag} - [Ag^+])$ . Representando os valores de  $(C_{Ag} - [Ag^+])/[Ag^+]$  em função da concentração de  $OH^-$  dever-se-ia obter uma linha recta se o complexo formado fosse a espécie  $AgOH$  e a inclinação dessa recta daria a respectiva constante de formação.

Na fig. 4 procedeu-se a esta representação considerando os valores que figuram no Quadro I.

Verifica-se que os gráficos são lineares mas, em vez de existir uma única recta, obtiveram-se rectas diferentes para vários valores de  $C_{Ag}$ .

A forma como a relação entre a prata complexada e a prata livre depende da concentração total do metal em solução não pode ser explicada pela formação de complexos polinucleares, uma vez que os coeficientes angulares são tanto maiores quanto menor for a concentração da prata.

As variações da força electromotriz do eléctrodo de prata estão relacionadas com as da actividade do  $Ag^+$  pela bem conhecida expressão de Nernst:

$$\Delta E = \frac{RT}{F} \Delta \ln a_{Ag^+}$$

Expressando  $\Delta E$  em milivolts, aquela expressão toma a forma seguinte para  $t = 25^\circ C$ :

$$\Delta E = 59,2 \Delta \log a_{Ag^+}$$

Se as medidas forem feitas em soluções de força iónica constante, teremos uma expressão semelhante quando se consideram as concentrações de  $Ag^+$  em vez das suas actividades. Daqui resulta que, considerando os potenciais de junção constantes, as leituras da força electromotriz da célula variam linearmente com a concentração do  $Ag^+$  como se verifica na fig. 1. Mesmo quando haja formação de complexos, desde que estes sejam mononucleares

e o pH e a força iónica se mantenham constantes, E variará linearmente com o  $\log C_{Ag}$  e o coeficiente angular da recta é ainda igual a 59 mV.

Uma vez que foi excluída a hipótese de formação de complexos polinucleares, este devia ser o comportamento verificado nos gráficos da fig. 3.

A explicação para o facto de a variação de E com  $C_{Ag}$  em meio alcalino ser superior à que seria de prever tem de se ir buscar a qualquer fenómeno que provoque diminuição da concentração do  $Ag^+$  na solução ou somente na vizinhança do eléctrodo. Dentre os fenómenos capazes de produzirem um tal efeito há que considerar, em primeiro lugar, a adsorção quer pela superfície activa do eléctrodo quer pelo vaso da célula electrolítica. A adsorção por qualquer destas partes da célula provocaria uma diminuição da concentração do  $Ag^+$  na solução cujo efeito seria mais acentuado para as adições iniciais deste catião em virtude de serem estas soluções as que primeiramente estão em contacto com os materiais da célula. À medida que o valor de  $C_{Ag}$  vai aumentando a adsorção seria cada vez menos pronunciada, pelo que os desvios por ela produzidos seriam cada vez menores, donde resultaria para o gráfico de E *versus*  $C_{Ag}$  uma inclinação superior à prevista teoricamente.

W. L. FREYBERGER e P. L. DE BRUYN [15] estudaram a interface entre o sulfeto de prata e soluções aquosas dos iões a pH = 4 e pH = 9 e para diferentes valores de força iónica, tendo verificado que a adsorção de qualquer dos iões não era influenciada pelo pH no intervalo definido por aqueles valores. Considerando que esta conclusão é válida para a região de pH = 11-12 e partindo dos resultados obtidos por aqueles autores para a adsorção de  $Ag^+$  pelo sólido, chegámos à conclusão de que um eléctrodo como o nosso, com uma área aproximada de 1 cm<sup>2</sup>, poderá adsorver no máximo  $10^{-7}$  milimoles de prata. A quantidade de  $Ag^+$  existente na solução no limite inferior das concentrações medidas ( $C_{Ag} = 5 \times 10^{-7}$  M) é  $2,5 \times 10^{-5}$  milimoles, donde se infere que a adsorção pela superfície do eléctrodo não provocaria em qualquer caso um erro superior a 1 % nas medidas da actividade de  $Ag^+$ .

A adsorção de prata pelos vasos das células electrolíticas tem sido considerada como um dos mais importantes factores limitativos da precisão das medidas de pequenas quantidades daquele catião em solução. Os resultados de experiências conduzidas em meio neutro indicaram que o material mais inerte era o teflon, não se tendo verificado

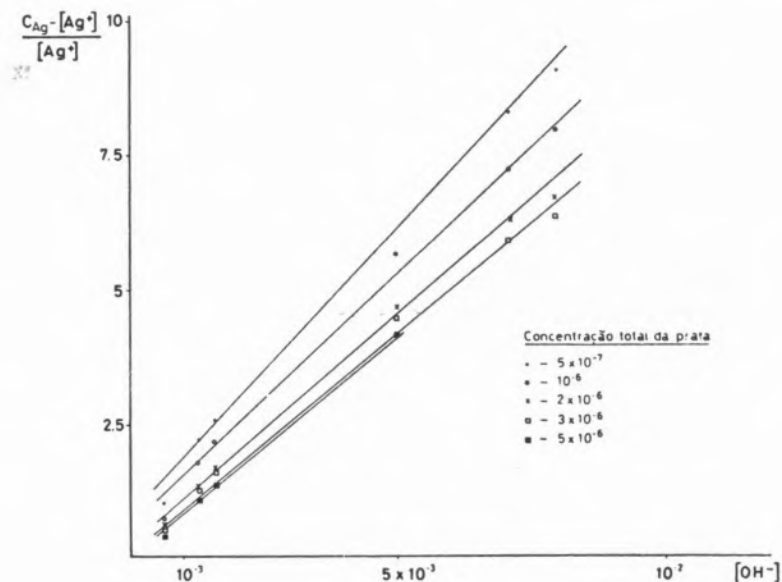


Fig. 4

Valores de  $(C_{Ag} - [Ag^+]) / [Ag^+]$  em função da concentração hidroxiliónica para vários valores de concentração total de prata



## Quadro I

Valores da força electromotriz e da concentração de  $\text{Ag}^+$  para diferentes valores da concentração total da prata e do pH; força iónica igual a 0,1 ajustada com nitrato de sódio

$C_{\text{Ag}}$ (M)	E (mV)	$[\text{Ag}^+]$	$(C_{\text{Ag}} - [\text{Ag}^+])/[\text{Ag}^+]$
pH = 10,80			
$5 \times 10^{-7}$	169,5	$2,85 \times 10^{-7}$	1,04
$10^{-6}$	190,0	$5,80 \times 10^{-7}$	0,72
$2 \times 10^{-6}$	210,0	$1,25 \times 10^{-6}$	0,60
$3 \times 10^{-6}$	222,0	$2,00 \times 10^{-6}$	0,50
$5 \times 10^{-6}$	237,0	$3,70 \times 10^{-6}$	0,40
pH = 11,20			
$5 \times 10^{-7}$	152,0	$1,40 \times 10^{-7}$	2,57
$10^{-6}$	173,0	$3,15 \times 10^{-7}$	2,17
$2 \times 10^{-6}$	194,5	$7,50 \times 10^{-7}$	1,67
$3 \times 10^{-6}$	206,8	$1,12 \times 10^{-6}$	1,67
$5 \times 10^{-6}$	222,5	$2,10 \times 10^{-6}$	1,38
pH = 11,85			
$5 \times 10^{-7}$	131,0	$5,40 \times 10^{-8}$	8,26
$10^{-6}$	151,5	$1,22 \times 10^{-7}$	7,20
$2 \times 10^{-6}$	172,5	$2,75 \times 10^{-7}$	6,29
$3 \times 10^{-6}$	183,5	$4,40 \times 10^{-7}$	5,82

adsorção apreciável nas primeiras vinte horas de contacto de soluções de prata com aquele material [16].

Como não dispúnhamos de dados para adsorção em meio alcalino, fizemos algumas medidas por absorção atómica e chegámos à conclusão de que não havia variação apreciável na concentração em períodos de, pelo menos, duas horas, tempo superior ao necessário para realizar cada uma das séries de medidas. Portanto, a adsorção, quer pelo eléctrodo, quer pelo vaso, não explica o facto de os coeficientes angulares das rectas de E contra  $C_{\text{Ag}}$  apresentarem um desvio tão acentuado relativamente ao previsto.

A expressão de Nernst atrás apresentada é válida no caso de haver igualdade dos potenciais químicos da prata em qualquer ponto desde a superfície do eléctrodo até ao interior da solução. Como o ponto de carga zero do sulfeto de prata ocorre para  $p\text{Ag} = 10$  [15], a superfície do eléctrodo será positiva para todas as soluções consideradas no presente trabalho. Haverá, portanto, uma acumulação de iões  $\text{OH}^-$  na vizinhança do eléctrodo e,

atendendo à forte interacção entre este ião e o  $\text{Ag}^+$  da superfície, será de admitir a existência de uma camada compacta formada pelos iões  $\text{OH}^-$ .

Uma vez que a concentração hidroxiliónica junto do eléctrodo é maior do que na solução, o grau de associação é maior na interface. Se admitirmos que a formação do complexo  $\text{AgOH}$  pode, de alguma maneira, dificultar o estabelecimento do equilíbrio termodinâmico entre a superfície e a solução, o eléctrodo acusaria a existência duma concentração de  $\text{Ag}^+$  menor do que a correspondente à existente em solução.

Verifica-se pelos resultados experimentais que o desvio de comportamento do eléctrodo é tanto mais acentuado quanto menor for o valor de  $C_{\text{Ag}}$  parecendo depender mais da quantidade total de prata existente em solução do que da do ião prata. Observou-se na verdade que, para um dado valor de  $C_{\text{Ag}}$ , o comportamento do eléctrodo é idêntico para qualquer valor de pH de 10,80 a 11,85, apesar de a concentração do  $\text{Ag}^+$  nesta última solução ser cerca de duas vezes inferior à da primeira. Quer dizer, as espécies  $\text{AgOH}$  e  $\text{Ag}^+$  em equilíbrio constituem um sistema tampão.

A perturbação produzida pelos iões hidróxido junto da superfície do eléctrodo é evidenciada pelo aumento da força iónica da solução. Efectivamente, verificou-se que a adição de electrólito inerte a soluções em que a concentração total de prata é baixa tende a dificultar o estabelecimento do equilíbrio. Em certas condições, ao contrário do que seria de esperar, o valor de E começa por aumentar para, em seguida, decrescer lentamente com o tempo passando para valores inferiores aos calculados através dos coeficientes de actividade.

Estes resultados estão de acordo com a explicação dada atrás, pois o aumento da concentração iónica da solução provoca a contracção da parte difusa da dupla camada eléctrica e, simultaneamente, um aumento do número de iões  $\text{OH}^-$  na parte compacta.

Os valores calculados a partir da fig. 4 para a constante de estabilidade do complexo  $\text{AgOH}$  são dados no Quadro II.

Como se vê os valores de  $\alpha$  tendem para um valor constante à medida que a concentração da prata aumenta. Dentro da aproximação que é possível conseguir no presente trabalho, e que é melhor do que  $\pm 0,1$ , pode tomar-se para a constante de

## Quadro II

Coeficientes angulares das rectas apresentadas na fig. 4

$C_{Ag} (M)$	Coeficiente angular ( $\alpha$ )
$5 \times 10^{-7}$	$1,06 \times 10^3$
$10^{-6}$	$9,37 \times 10^2$
$2 \times 10^{-6}$	$8,62 \times 10^2$
$3 \times 10^{-6}$	$8,19 \times 10^2$
$5 \times 10^{-6}$	$8,13 \times 10^2$

estabilidade do complexo  $AgOH$  o valor  $8,1 \times 10^2$ . Este resultado está próximo do encontrado por A. O. GUBELI e colaboradores [4] e situado dentro da gama de valores atribuídos a este complexo pela maioria dos autores (14).

## 5 — CONCLUSÕES

O eléctrodo de sulfeto de prata em meio alcalino está sujeito a perturbações de equilíbrio que se manifestam com mais evidência em soluções em que a concentração total de prata é baixa. É possível, no entanto, utilizar este eléctrodo em medidas de actividade do ião prata desde que a concentração deste ião seja superior a cerca de  $3 \times 10^{-6} M$ .

Apesar de este valor de concentração ser próximo do da saturação na região de  $pH = 11-12$ , o eléctrodo pode ser usado na determinação dos complexos de  $Ag^+$  em meio alcalino e respectivas constantes de equilíbrio.

O único complexo identificado em solução neste trabalho foi o  $AgOH$  e o valor determinado para a constante de estabilidade em soluções de força iónica igual a 0,1 foi  $8,1 \times 10^2$ .

O valor determinado para o produto de solubilidade do  $AgOH$  foi  $5,2 \times 10^{-9}$ .

## BIBLIOGRAFIA

- [1] FAUCHERRE, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 253 (1954).
- [2] KORENMAN, I. M., *Zh. Obshch. Khim.*, **21**, 1961 (1951).
- [3] ANTIKAINEN, P. J. e DYRSSEN, D., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 86 (1960).
- [4] GUBELI, A. O. e S.<sup>te</sup> MARIE, J., *Can. J. Chem.*, **45**, 827 (1967).
- [5] BIEDERMANN, G. e SILLÉN, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 717 (1960).
- [6] ANTIKAINEN, P. J., HIETANEN, S. e SILLÉN, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 95 (1960).
- [7] JOHNSTON, H. L., CUTA, F. e GARRETT, A. B., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 2311 (1933).
- [8] PLESKOV, Y. V. e KABANOV, B. N., *Zh. Neorgan. Khim.*, **2**, 1807 (1957).
- [9] NAGEL, K. e RENNER, T., *Z. Elektrochem.*, **54**, 547 (1950).
- [10] GERISCHER, H., *Z. Elektrochem.*, **62**, 256 (1958).
- [11] BUDEWSKI, E., et al., *Electrochim. Acta*, **11**, 1967 (1966).
- [12] ROBINSON, R. H. e STOKES, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London, 1959.
- [13] KIELLAND, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675 (1937).
- [14] «Stability Constants», Special Publication n.º 17, Ed. The Chemical Society, London, 1964.
- [15] FREYBERGER, W. L. e de BRUYN, P. L., *Anal. Chem.*, **61**, 586 (1957).
- [16] DURST, R. A. e DUHART, B. T., *Anal. Chem.*, **42**, 9 (1970).

## ABSTRACT

This study has been performed in order to determine the structure of the silver hydroxide complexes present and their equilibrium constants. Increments of standard silver nitrate solution were added to an inert electrolyte whose pH and ionic strength had been previously adjusted. The e.m.f. readings have been recorded and the concentration of the silver ion was determined from a calibration curve. Concentrations of complex forms were deduced from the difference between the total silver concentration and that of the silver ion. The experimental results show that  $AgOH$  is the only complex species present in solution.