

A. M. ROQUE DA SILVA
M. I. ALMEIDA CARDOSO
A. SPÍNOLA ROQUE DA SILVA

Núcleo de Investigação
Laboratório de Análises Físico-Químicas
Faculdade de Farmácia do Porto

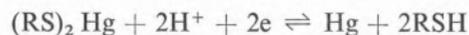
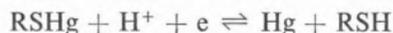


INTERFERÊNCIA DO IÃO COBALTOSO NO PROCESSO DE REDUÇÃO ELECTRÓDICA DO CISTEINATO DE MERCÚRIO ⁽¹⁾

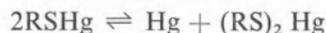
Estudou-se o comportamento polarográfico do cisteinato de mercúrio, obtido a partir de cisteína e ião mercúrio, em tampão amoniacal, em presença de concentrações variáveis de Co^{2+} . Concluiu-se haver competição entre os dois catiões com substituição de Hg^{2+} por Co^{2+} .

1 — INTRODUÇÃO

De acordo com KOLTHOFF e BARNUM (1, 2) e MILLER e TEVA (3), a reacção da cisteína—RSH— com o mercúrio do eléctrodo de gotas origina a formação quer de cisteinato mercurioso — RSHg — quer de cisteinato mercúrico — $(RS)_2Hg$ — que se reduzem no eléctrodo a diferentes potenciais, segundo os mecanismos:



O cisteinato mercurioso é instável e decompõe-se rapidamente, segundo a reacção (3, 4, 5)



Ensaio polarográfico (5) revelaram que, com o ião mercúrico e na ausência de ião cloreto, a cisteína pode formar, pelo menos, três compostos: $(RS)_2Hg$, $(RS)_2Hg_2$ e $(RS)_2Hg_3$. No primeiro composto todo o mercúrio está ligado, firmemente, como mercaptídeo; nos outros dois, o mercúrio não empenhado na ligação com o enxofre estará debilmente unido, talvez pelo grupo carboxílico. Nas mesmas condições e em presença de ião cloreto, só se deverá formar o mercaptídeo $(RS)_2Hg$, pois que todo o mercúrio excedente se empenhará na formação do complexo $HgCl_4^{2-}$ não susceptível de redução polarográfica aos potenciais de trabalho.

As experiências de MILLER e TEVA (3) sobre a interferência dos iões Cu^{2+} e Cd^{2+} no processo de oxido-redução electródica cisteína-cistina, sugeriram-nos a investigação do comportamento do Co^{2+} em idênticas condições.

Numa primeira fase, trabalhando apenas em polarografia convencional, verificámos que em meio amoniacal de $pH = 9,80$, o cobalto(II) forma com a cisteína um complexo redutível a cerca de $-0,70$ Volt em relação ao eléctrodo de calomelanos saturado (E. C. S.), não se evidenciando a onda de redução devida ao cisteinato de mercúrio, originado pela reacção da cisteína com o mercúrio do E. G. M. (eléctrodo de gotas de mercúrio).

⁽¹⁾ Projecto de Investigação Científica PFR/2 do I. A. C.

Estudámos, depois, o comportamento polarográfico do Co^{2+} numa solução de cisteinato de mercúrio, obtido a partir de Hg^{2+} , constatando que a adição de quantidades crescentes de Co^{2+} faz decrescer a onda do cisteinato dando origem a uma segunda onda de redução. Esta, verifica-se ao mesmo potencial da do complexo cisteína-Co anteriormente referido e cresce com a quantidade de cobalto adicionada. Quando a relação $\text{Co}^{2+}/(\text{RS})_2\text{Hg}$ atinge valores próximos da unidade, desaparece completamente a onda do cisteinato de mercúrio e a onda do complexo cisteína-cobalto adquire a sua altura máxima, mantendo-se constante mesmo que se adicione mais Co^{2+} ao meio.

Como é evidente, antes de iniciarmos o estudo polarográfico do cobalto nas soluções de cisteinato de mercúrio, pareceu-nos importante analisar o comportamento electroquímico das soluções de cisteinato obtidas quer com o mercúrio do E. G. M., quer com o mercúrio iónico. As conclusões a que chegámos são também referidas.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — APARELHAGEM E REAGENTES

Os polarogramas convencionais e derivativos foram efectuados em aparelho Radiometer PO 4 usando como cátodo o E. G. M. e como ânodo o E. C. S., em célula simples.

Os reagentes utilizados foram: cisteína como base livre, B. D. H., p. a.; amónia a 25 %, Merck, p. a.; cloreto de amónio, Merck, p. a.; cloreto mercúrico, Merck, p. a.; cloreto cobaltoso, Merck, p. a.; água destilada e posteriormente desionizada com condutividade controlada em aparelho Phillips PR 9501. Os valores de pH foram determinados em aparelho Sargent NX munido de um eléctrodo combinado de vidro e calomelanos.

As soluções-padrão foram preparadas em água nas seguintes concentrações:

- Cisteína — $3,75 \times 10^{-4}$ M
- Amónia — 2 M
- Cloreto de amónio — 1 M
- Cloreto mercúrico — $7,50 \times 10^{-4}$ M
- Cloreto Cobaltoso — $7,5 \times 10^{-4}$ M

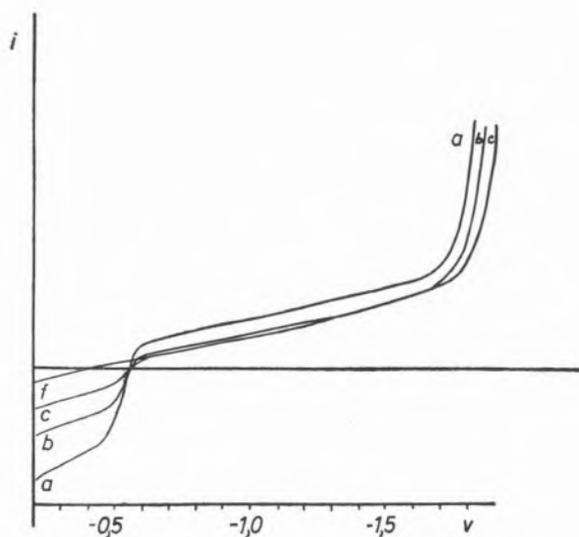


Fig. 1

Polarogramas da cisteína em tampão amoniacal (amónia 0,1 M e cloreto de amónio 0,1 M) de $\text{pH} = 9,80$, à sensibilidade 3. a—cisteína $1,0 \times 10^{-4}$ M; b—cisteína $5,0 \times 10^{-5}$ M; c—cisteína $2,5 \times 10^{-5}$ M; f—electrólito suporte.

De notar que a solução de cisteína exige preparação recente em água previamente desarejada.

Em todos os ensaios utilizámos 15 ml de solução contendo:

- Cloreto de amónio M — 1,5 ml
- Amónia 2 M — 0,7 ml
- Despolarizante — quantidade variável de acordo com o ensaio
- Água — q. b. p. 15 ml

Todas as soluções foram ensaiadas polarograficamente 20 minutos após a sua preparação, tempo estritamente necessário para o seu desarejamento. Este, realizou-se por meio de uma corrente de azoto puro passando previamente por uma solução de composição idêntica à solução-problema.

A temperatura de trabalho foi mantida constante a 25° C.

A altura do reservatório de mercúrio era de 41,5 cm, condição em que o capilar utilizado debitava uma gota em cada 3 segundos.

Os registos foram efectuados à sensibilidade de $3 \mu\text{A}/25 \text{ cm}$ sendo a velocidade de registo de 4 cm/minuto.

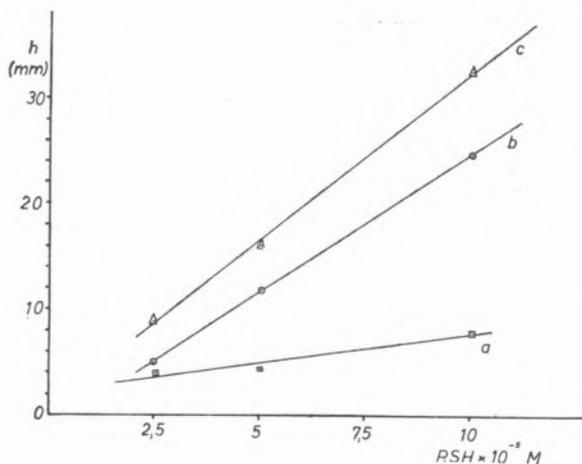


Fig. 2

Diagrama das correntes de difusão em função da concentração de cisteína, em tampão amoniacal. a—onda catódica; b—onda anódica; c—onda catódica + onda anódica.

2.2 — COMPORTAMENTO POLAROGRÁFICO DA CISTEÍNA

Ensaámos três soluções de cisteína de concentração $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, $5,0 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $2,5 \times 10^{-5} \text{ M}$, respectivamente. Os polarogramas (fig. 1) apresentam as características, já anteriormente descritas (1) da cisteína com uma onda anódica e outra catódica, num traçado de sistema rápido com $E_{1/2} = -0,55$ Volt. Na fig. 2 relacionam-se as correntes de difusão das ondas anódica e catódica com a concentração de cisteína.

Considerando o sistema de oxido-redução em que estão presentes redutor e oxidante e de acordo com a expressão (6).

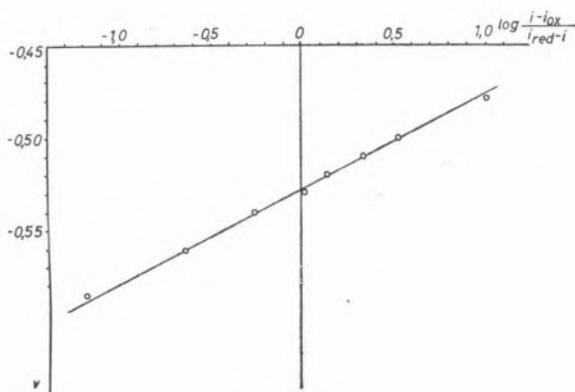


Fig. 3

Diagrama de E vs. $\log i_{\text{ox}}/i_{\text{red}}-i$ relativo a um polarograma de cisteína $1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$ em tampão amoniacal.

$$E = E_{1/2} + \frac{0,058}{n} \log \frac{i - i_{\text{ox}}}{i_{\text{red}} - i}$$

representámos E em função de $\log i - i_{\text{ox}}/i_{\text{red}} - i$, pelo que obtivemos uma recta de inclinação 0,05 (fig. 3).

Isto leva-nos a admitir que se trata de um sistema rápido a um electrão, conclusão, aliás, confirmada por MILLER e colab. (3), que, oscilograficamente verificaram a reversibilidade do pico de redução da cisteína, atribuindo esse mesmo pico ao cisteinato

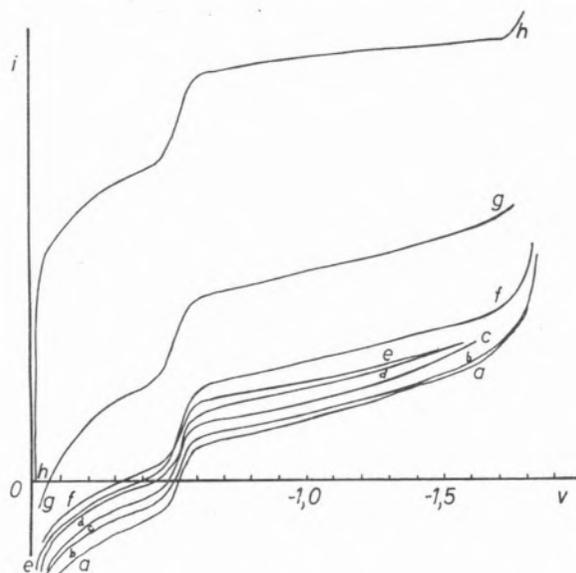


Fig. 4

Polarogramas de soluções de cisteína $1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$ em tampão amoniacal, contendo quantidades crescentes de íon mercúrico. a— $\text{Hg}^{2+} = 1,25 \times 10^{-5} \text{ M}$; b— $\text{Hg}^{2+} = 2,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; c— $\text{Hg}^{2+} = 2,50 \times 10^{-5} \text{ M}$; d— $\text{Hg}^{2+} = 3,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; e— $\text{Hg}^{2+} = 4,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; f— $\text{Hg}^{2+} = 5,00 \times 10^{-5} \text{ M}$; g— $\text{Hg}^{2+} = 1,00 \times 10^{-4} \text{ M}$; h— $\text{Hg}^{2+} = 2,00 \times 10^{-4} \text{ M}$.

mercuroso. Tratando-se de uma onda a um electrão, parece, portanto, provável o processo:



Dada a relação 1/3 entre as alturas das ondas catódica e anódica, é de admitir que por cada três moles de RSHg formadas por oxidação, apenas uma se reduz no eléctrodo, enquanto as outras duas entrariam na reacção:



2.3 — POLAROGRAFIA DA CISTEÍNA EM PRESENÇA DE IÕES MERCÚRIO(II)

Partindo de uma solução de cisteína 10^{-4} M em tampão amoniacal de amónia 0,1 M e cloreto de amónio 0,1 M, adicionámos quantidades crescentes de uma solução de cloreto mercúrico $7,5 \times 10^{-4}$ M e registámos os polarogramas correspondentes. A fig. 4 mostra esses mesmos polarogramas evidenciando a diminuição da corrente anódica e o aumento da corrente catódica da onda de oxido-redução da cisteína, conforme cresce a quantidade de ião mercúrico, sem que o potencial de semi-onda se altere ($-0,55$ V) e até a relação de concentrações RSH/Hg²⁺ atingir o valor dois (5), momento em que desaparece completamente a onda anódica e a onda catódica assume o seu valor máximo (fig. 4-f). A partir daí todo o mercúrio adicionado à solução se comporta como mercúrio livre que origina uma onda de redução própria (fig. 4-g e h). No Quadro I reunimos os valores das alturas das ondas anódica e catódica para cada concentração de ião mercúrico.

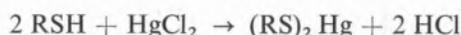
Representando alturas de onda em função da concentração de Hg²⁺ para a onda catódica correspondente ao cisteinato de mercúrio, obtivemos o traçado visível na fig. 5-a. Em b, na mesma figura, o traçado refere-se a alturas de onda vs. concentração de cisteína empenhada no complexo. Todos os nossos resultados estão de acordo com os dados de STRICKS e KOLTHOFF (5) mostrando que, num meio onde estão presentes iões cloreto, a cisteína se liga ao ião mercúrico, unicamente, na relação 2 cisteína/1 mercúrio(II), para formar o complexo (RS)₂Hg.

Para o estudo do processo de redução do cisteinato representámos E em função de $\log i_{ox}-i/i$, obtendo-se uma recta de inclinação 0,05 o que define um sistema rápido a um electrão. O mesmo resultado se obteve quando se analisaram ondas provenientes de soluções das mesmas substâncias mas com relações cisteína/Hg²⁺ maior do que dois e cisteína/Hg²⁺ menor do que dois.

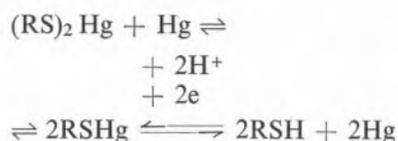
Atendendo à coincidência do potencial de semi-onda ($-0,55$ V), ao facto da redução ser mono-electrónica e à semelhança de comportamento, pensamos que, polarograficamente, a cisteína se comporta de igual modo quer em presença do mercúrio do E. G. M. quer em presença de ião mercúrico.

STRICKS e KOLTHOFF (5) atribuem esta onda de redução da cisteína em meio mercúrico, ao complexo (RS)₂Hg, mas sendo assim, o processo seria a dois electrões.

Como constatámos que só um electrão está empenhado na redução, aventamos a hipótese de que o cisteinato de mercúrio quimicamente formado segundo



em contacto com o mercúrio da gota e ao potencial de oxido-redução do cisteinato mercurioso, possa originar a reacção



sendo portanto o cisteinato mercurioso o despolarizante.

Quadro I

Concentração Hg ²⁺ × 10 ⁻⁵ M	Altura onda catódica	Altura onda anódica	Conc. RSH em excesso × 10 ⁻⁵ M	Conc. RSH combinada × 10 ⁻⁵ M	Alt. onda catódica do Hg ²⁺ em excesso
1,25	11 mm	12 mm	7,5	2,5	—
2,00	15 mm	8 mm	6,0	4,0	—
2,25	18 mm	6 mm	5,5	4,5	—
2,50	19 mm	5 mm	5,0	5,0	—
3,00	21 mm	3 mm	4,0	6,0	—
4,00	25 mm	0 mm	2,0	8,0	—
5,00	27 mm	—	—	10,0	—
10,00	28 mm	—	—	10,0	27,5 mm
20,00	29 mm	—	—	10,0	108,0 mm

Quadro II

Conc. Co(II) $\times 10^{-5}$ M	Altura da onda catódica A	Altura da onda anódica B	Altura da onda anódica C	Altura da onda catódica D	Altura da onda anódica E	Altura da onda catódica F
1,5	8 mm	5 mm	—	—	—	—
2,5	9 mm	—	2	—	—	—
3,0	10 mm	—	2	—	—	—
4,0	15 mm	—	2	—	—	—
5,0	19 mm	—	2	—	—	—
6,0	21 mm	—	2	2	—	—
10,0	17 mm	—	—	25 mm	3 mm	1 mm
20,0	16 mm	—	—	81 mm	6 mm	2 mm

2.4 — POLAROGRAFIA DA CISTEÍNA EM PRESENÇA DE IÕES COBALTO(II)

Trabalhámos com soluções de cisteína $1,0 \times 10^{-4}$ M em tampão amoniacal, às quais adicionámos quantidades variáveis de cloreto cobaltoso $7,5 \times 10^{-4}$ M e registámos os respectivos polarogramas. Na preparação das soluções actuámos de modo a que o sal de cobalto reagisse em primeiro lugar com a cisteína. Adicionámos sempre no fim a amónia, procurando evitar a formação de hidróxido de cobalto.

No Quadro II reunimos os resultados colhidos dos polarogramas, alguns dos quais ilustramos na fig. 6.

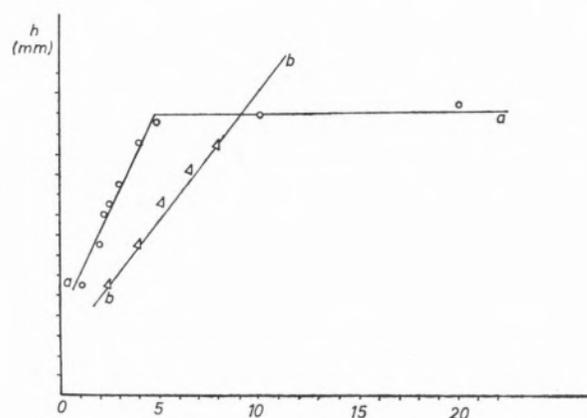


Fig. 5

Diagrama de alturas de onda em função de: a — concentração de Hg^{2+} ; b — concentração de cisteína empenhada no composto. Este diagrama diz respeito à onda de redução do cisteinato de mercúrio em soluções de cisteína $1,0 \times 10^{-4}$ M em tampão amoniacal, com quantidades crescentes de mercúrio iónico.

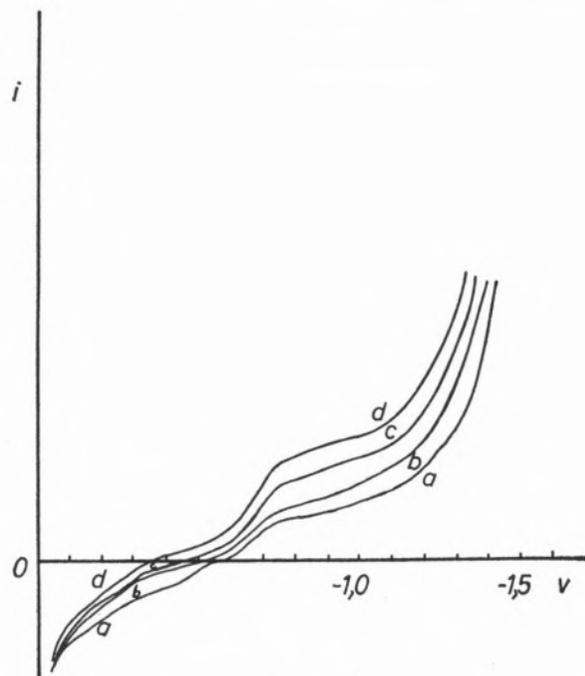


Fig. 6

Polarogramas de soluções de cisteína 10^{-4} M em tampão amoniacal, contendo quantidades variáveis de Co^{2+} . a — $Co^{2+} = 1,5 \times 10^{-5}$ M; b — $Co^{2+} = 3,0 \times 10^{-5}$ M; c — $Co^{2+} = 4,0 \times 10^{-5}$ M; d — $Co^{2+} = 5,0 \times 10^{-5}$ M.

Como se vê, a cisteína reagindo com o Co^{2+} forma, possivelmente, um complexo de cobalto redutível polarograficamente ao potencial de $-0,70$ Volt (onda catódica A). A altura desta onda aumenta com a quantidade de Co^{2+} até atingir um máximo para a concentração de Co^{2+} igual a $6,0 \times 10^{-5}$ M. A partir daí decresce quando esta substância aumenta.

A pequena onda de redução atribuída ao cisteinato mercurioso (cf. 2.2) não se faz notar mesmo com

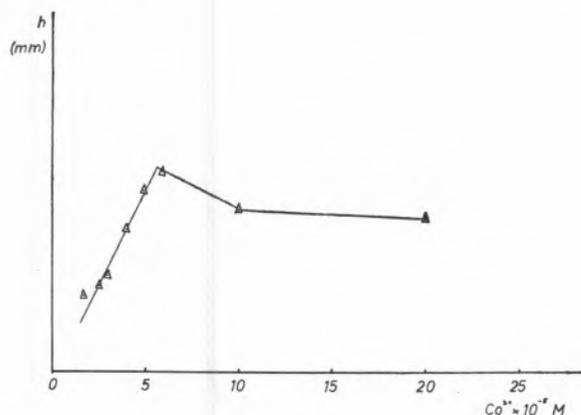


Fig. 7

Diagrama de alturas de onda vs. concentração de Co^{2+} relativamente à onda de redução do complexo cisteína-cobalto, em soluções de cisteína $1,0 \times 10^{-4} M$ em tampão amoniacal com quantidades crescentes de Co^{2+} .

reduzidas concentrações de cobalto; apenas se evidencia a onda anódica a $-0,55$ Volt (onda anódica B).

A onda anódica a potencial $-0,28$ Volt (onda anódica C) é de delimitação difícil no registo polarográfico convencional, mas os polarogramas derivados salientam-na, mostrando a sua diminuição com o aumento do ião cobaltoso, após uma ligeira subida entre as concentrações $2,5 \times 10^{-5} M$ e $5,0 \times 10^{-5} M$. Com o atenuar desta onda anódica C e a partir da concentração $6,0 \times 10^{-5} M$ em Co^{2+} ,

ocorre o aparecimento de duas outras ondas (anódica E e catódica F) aos potenciais respectivos de $-0,20$ e $-0,40$ Volt que a polarografia derivativa comprova por ligeira ondulação.

Para elevadas concentrações em Co^{2+} aparece a onda de redução desta substância a $-1,10$ Volt (onda catódica D).

Considerando a onda catódica atribuída ao complexo cisteína-cobalto e diagramando alturas de onda vs. concentrações de Co^{2+} , obtivemos o traçado apresentado na fig. 7. Por ele verificamos que a máxima altura da corrente de difusão se obtém com a concentração de cobalto $5,5 \times 10^{-5} M$ o que nos permite estabelecer a relação 1,8/1 para RSH/Co^{2+} ou seja, aproximadamente 2/1 que será, provavelmente, a relação de combinação dos dois no complexo.

Ensaíamos, também, duas outras concentrações de cisteína, $5,0 \times 10^{-5} M$ e $2,5 \times 10^{-5} M$, adicionadas de ião cobaltoso em quantidades igual e superior à necessária para a formação do complexo. A fig. 8 ilustra os polarogramas obtidos de onde retirámos os dados que reunimos no Quadro III.

Ocupámo-nos apenas das ondas catódicas atribuíveis ao complexo cisteína-cobalto e ao cobalto livre, em virtude da impossibilidade de aferição rigorosa de todas as outras.

O potencial de semi-onda do complexo cisteína-cobalto parece deslocar-se para valores menos

Quadro III

Concentração Cisteína $\times 10^{-5} M$	Cisteína/Cobalto Relação 1/2				Cisteína/Cobalto Relação 1/1				Cisteína/Cobalto Relação 2/1			
	Cobalto complexo		Cobalto livre		Cobalto complexo		Cobalto livre		Cobalto complexo		Cobalto livre	
	h (mm)	$E_{1/2}$	h (mm)	$E_{1/2}$	h (mm)	$E_{1/2}$	h (mm)	$E_{1/2}$	h (mm)	$E_{1/2}$	h (mm)	$E_{1/2}$
10,0	16,0	$-0,70$	81	$-1,13$	17	$-0,70$	25	$-1,13$	19	$-0,70$	0	—
5,0	5,0	$-0,68$	37	$-1,12$	6	$-0,68$	15	$-1,11$	6	$-0,70$	2	$-1,10$
2,5	2,5	$-0,60$	21	$-1,03$	3	$-0,66$	7	$-1,05$	3	$-0,69$	2	$-1,09$

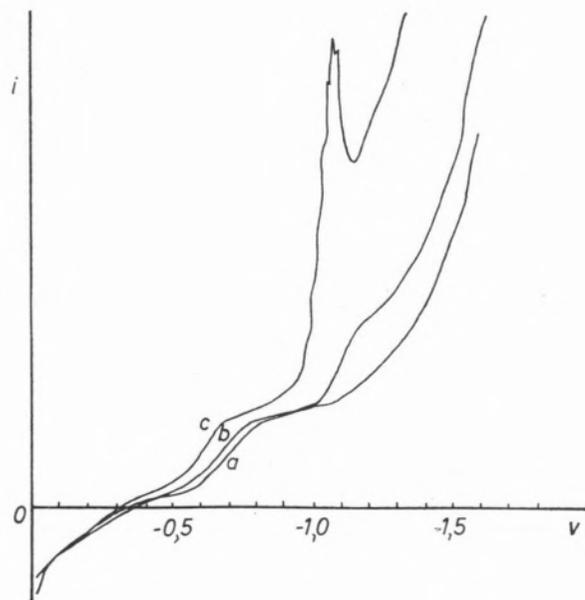


Fig. 8A

A) — Cisteína $1,0 \times 10^{-4}$ M em tampão amoniacal contendo:
 a — $\text{Co}^{2+} = 5,0 \times 10^{-5}$ M; b — $\text{Co}^{2+} = 1,0 \times 10^{-4}$ M;
 c — $\text{Co}^{2+} = 2,0 \times 10^{-4}$ M.

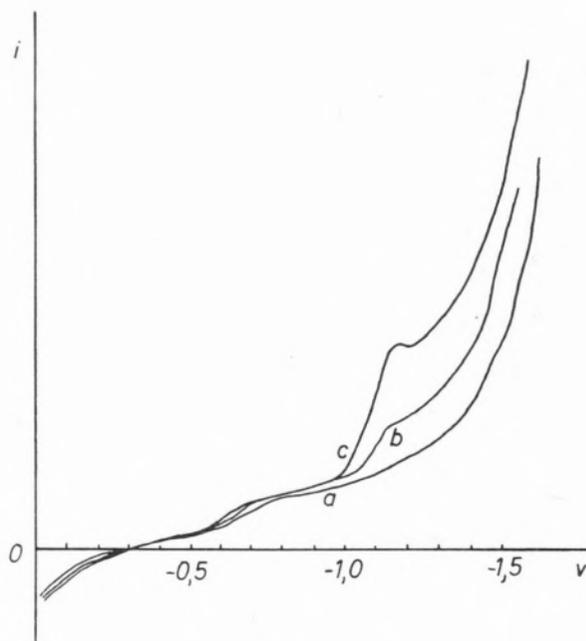


Fig. 8B

B) — Cisteína $5,0 \times 10^{-5}$ M em tampão amoniacal, contendo:
 a — $\text{Co}^{2+} = 2,5 \times 10^{-5}$ M; b — $\text{Co}^{2+} = 5,0 \times 10^{-5}$ M;
 c — $\text{Co}^{2+} = 1,0 \times 10^{-4}$ M.

negativos à medida que diminui a quantidade de complexo. Tal comportamento parece-nos estar relacionado com o aparecimento das já referidas ondas anódica ($E_{1/2} = -0,20$) e catódica ($E_{1/2} = -0,40$). A circunstância de se salientar mais a onda de redução a $-0,40$ quando diminui a corrente de difusão do complexo, por aumento da concentração em cobalto, pode significar formação de um outro complexo de cobalto a partir do primeiro, intervenção de radicais livres (7, 8), etc. Contudo, sem registos polarográficos mais conclusivos em que possamos delimitar com maior precisão as referidas ondas, não podemos esclarecer devidamente o mecanismo em causa.

Esta nossa limitação acentua-se quando as ondas são de menores dimensões, como no caso de soluções menos concentradas de cisteína.

Consideramos, também, importante mencionar que, propositadamente não atendemos à onda catalítica cujo pico derivativo se situa a $-1,50$ Volt.

O estudo da onda de redução do complexo cisteína- Co^{2+} levou-nos à conclusão de que se trata de um sistema rápido e, surpreendentemente, mono-electrónico.

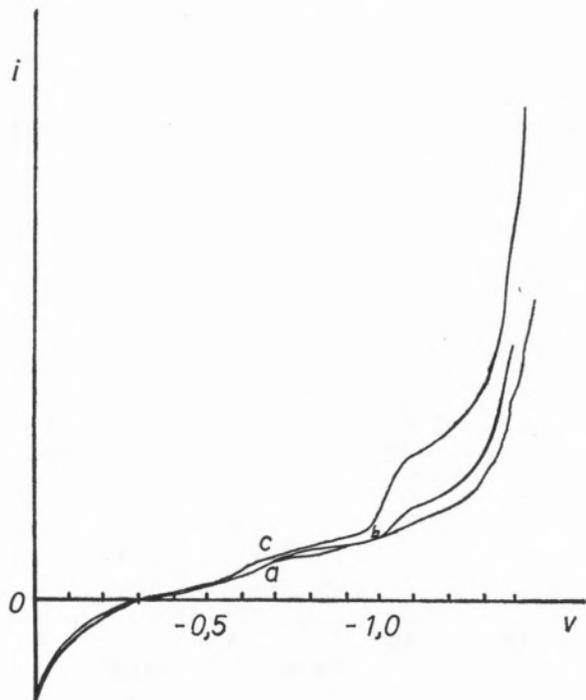


Fig. 8C

C) — Cisteína $2,50 \times 10^{-5}$ M em tampão amoniacal, contendo:
 a — $\text{Co}^{2+} = 1,25 \times 10^{-5}$ M; b — $\text{Co}^{2+} = 2,50 \times 10^{-5}$ M;
 c — $\text{Co}^{2+} = 5,00 \times 10^{-5}$ M.

2.5—EFEITO DO IÃO COBALTOSO NA ONDA DE REDUÇÃO DO CISTEINATO DE MERCÚRIO

Ensaíamos polarográficamente soluções de cisteinato de mercúrio $5,0 \times 10^{-5}$ M, em tampão amoniacal, adicionadas de diferentes quantidades de Co^{2+} .

Os polarogramas registados, alguns dos quais ilustram a fig. 9, permitiram-nos obter os dados que compilámos no Quadro IV.

Como se vê, com o aumento da concentração de Co^{2+} , a onda de redução do cisteinato de mercúrio (onda catódica B) diminui gradualmente, enquanto aparecem e crescem duas novas ondas de redução, uma ao potencial de cerca de $-0,30$ Volt (onda catódica A) e outra a $-0,70$ Volt (onda catódica C). Esta última, em virtude do seu potencial de semi-onda, parece poder atribuir-se ao complexo cisteína-cobalto.

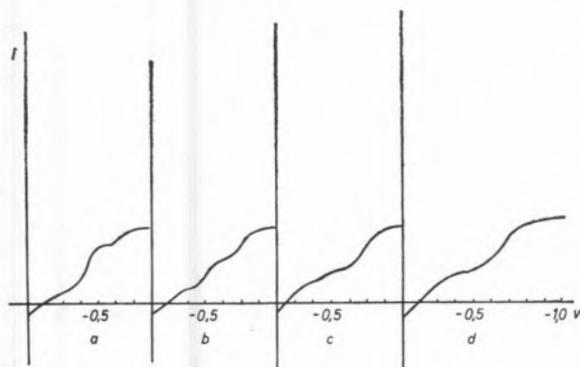


Fig. 9

Polarogramas referentes a soluções de cisteinato de mercúrio $5,0 \times 10^{-5}$ M, em tampão amoniacal, contendo: a— $\text{Co}^{2+} = 1,0 \times 10^{-5}$ M; b— $\text{Co}^{2+} = 2,0 \times 10^{-5}$ M; c— $\text{Co}^{2+} = 3,0 \times 10^{-5}$ M; d— $\text{Co}^{2+} = 5,0 \times 10^{-5}$ M.

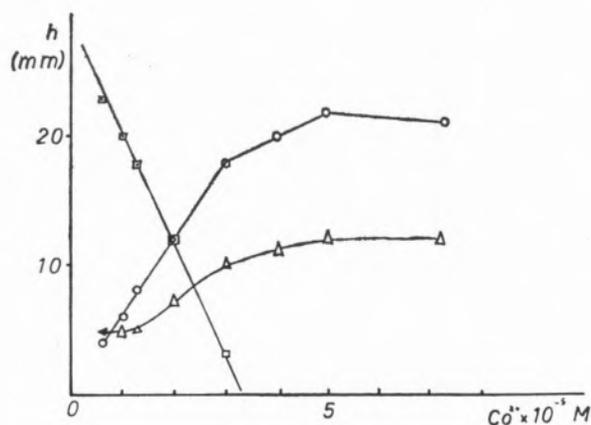


Fig. 10

Diagrama relativo a soluções de cisteinato de mercúrio $5,0 \times 10^{-5}$ M com quantidades variáveis de ião Co^{2+} . Alturas de onda vs. concentrações de Co^{2+} . Δ —onda catódica A; \square —onda catódica B; \circ —onda catódica C.

Na fig. 10 em que registámos o valor das alturas de onda em função da concentração de cobalto na solução de cisteinato de mercúrio $5,0 \times 10^{-5}$ M, podemos verificar a regularidade quer do decréscimo da onda do composto mercúrico, quer do aumento da onda do composto cobaltoso. As duas ondas são da mesma altura quando a concentração de Co^{2+} é de $2,0 \times 10^{-5}$ M. A onda do cisteinato de mercúrio já não é visível para a concentração $4,0 \times 10^{-5}$ M em Co^{2+} e, conforme o diagrama, desaparece completamente para um teor iónico de $3,4 \times 10^{-5}$ M.

A onda de redução A, tendo um andamento diferente, parece ser de atribuir ao mercúrio iónico deslocado pelo cobalto, do cisteinato de mercúrio (3).

Quadro IV

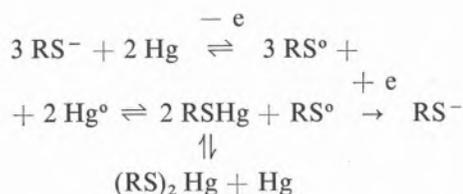
Concentração Co^{2+} $\times 10^{-5}$ M	Onda catódica A		Onda catódica B		Onda catódica C	
	$E_{1/2}$	h (mm)	$E_{1/2}$	h (mm)	$E_{1/2}$	h (mm)
0	—	—	$-0,55$	27	—	—
0,63	$-0,32$	5	$-0,56$	23	$-0,72$	4
1,00	$-0,31$	5	$-0,55$	20	$-0,72$	6
1,25	$-0,35$	5	$-0,54$	18	$-0,72$	8
2,00	$-0,33$	7	$-0,53$	12	$-0,70$	12
3,00	$-0,30$	10	$-0,48$	3	$-0,70$	18
4,00	$-0,30$	11	—	—	$-0,70$	20
5,00	$-0,28$	12	—	—	$-0,70$	22
7,25	$-0,26$	12	—	—	$-0,66$	19

Comparando o comportamento do ião cobaltoso numa solução de cisteína $1,0 \times 10^{-4}$ M em tampão amoniacal e numa solução de cisteinato de mercúrio $5,0 \times 10^{-5}$ M no mesmo tampão, constatamos que para a mesma concentração de Co^{2+} , a onda do complexo cisteína-cobalto é muito maior na segunda solução do que na primeira.

Diagramas E vs. $\log i_{\text{ox}}-i/i$ conduziram-nos sempre a uma recta de inclinação 0,052 o que preconiza um sistema rápido a um electrão para a redução do complexo cobaltoso.

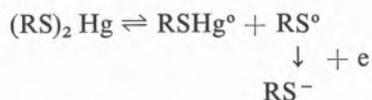
3 — CONCLUSÕES

3.1 — A circunstância de a onda anódica da cisteína pura ter sempre uma altura que é cerca de três vezes a da onda de redução, aliada ao facto de as duas se integrarem num sistema rápido a um electrão, faz-nos pensar na intervenção de um mecanismo a radicais livres:



Em meio alcalino a cisteína dissociada, em contacto com o mercúrio da gota, a polarizações muito próximas do zero, originaria radicais livres.

3.2 — Por sua vez o cisteinato de mercúrio no E. G. M. poderia ocasionar (7):



3.3 — Com o Co^{2+} , dada a proporção de combinação nos conduzir a uma possível fórmula $(\text{RS})_2\text{Co}$, pensamos ser de admitir um mecanismo idêntico ao proposto para o cisteinato de mercúrio. Em presença de um excesso de cobalto no meio, haverá tendência a precipitar hidróxido de cobalto, alterando o pH e conseqüentemente a solubilidade do composto, o que reduz a altura da onda e modifica, porventura, o seu potencial de semi-onda.

3.4 — No caso da solução de cisteinato de mercúrio com Co^{2+} , poderiam ocorrer, aos potenciais correspondentes, os dois mecanismos anteriormente propostos.

As anomalias verificadas nas alturas das ondas de redução dos dois complexos de cisteína quando em conjunto numa mesma solução, permitem-nos aceitar que alguns radicais livres se extinguem em prol da formação de outros, numa reacção em cadeia em que podem não ser indiferentes as iões mercúricos deslocados pelo cobalto.

BIBLIOGRAFIA

1. Kolthoff, I. M. e Barnum, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 3061 (1940).
2. Kolthoff, I. M. e Barnum, C., *J. Am. Chem. Soc.*, **63**, 520 (1941).
3. Miller, I. R. e Teva, J., *J. Electroanal. Chem.*, **36**, 157 (1972).
4. Stricks, W. e Kolthoff, I. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 4646 (1952).
5. Stricks, W. e Kolthoff, I. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5673 (1953).
6. Charlot, G., Badoz-Lambling, M. e Trémillon, M., «Les Réactions Electrochimiques», Masson et Cie. Editeurs, Paris, 1959.
7. Zuman, M., Meites, M. e Kolthoff, I. M., «Progress in Polarography», Vol. 3, Interscience, London, 1972.
8. Pryor, M., «Free Radicals», McGraw Hill Co., London, 1966.

ABSTRACT

Polarographic behaviour of Hg cystheinate, obtained from cysteine and mercuric ion, in ammonium buffer is studied in presence of various concentrations of Co^{2+} . The existence of competition between both cations with substitution of Hg^{2+} by Co^{2+} was clearly shown.