

COMUNICAÇÃO PRELIMINAR

EQUILÍBRIOS EM SOLUÇÃO ACETÔNICA. SAIS DE COBALTO (II).

M. Molina, C.V. Melios e H. Yamanaka
Instituto de Química, UNESP, C.P. 174
14.800 Araraquara - S.P., Brasil.

I. INTRODUÇÃO

Estudos de equilíbrios envolvendo complexos, em meios não aquosos, revestem-se de grande importância, tendo em conta, principalmente, dois objetivos: a) uma mais profunda compreensão dos equilíbrios de complexos, de forma global, através da comparação dos resultados obtidos empregando-se diferentes solventes; b) a possibilidade de investigarem-se determinadas reações que não ocorrem em meio aquoso, quer por limitação de solubilidade ou por ocorrência de reações colaterais. Além disso, do ponto de vista prático, esses estudos são importantes em vista de aplicações dos meios não aquosos em processos industriais^(1,2).

Uma revisão sobre estudos referentes a equilíbrios em meios não aquosos de que participam complexos foi apresentada em 1968⁽³⁾. Através dessa revisão depreende-se que a maior parte dos trabalhos conduziu apenas a resultados qualitativos; poucos são os sistemas para os quais existem dados quantitativos. Nesses casos, encontraram-se resultados não raro surpreendentes, para os quais não se ofereceram explicações satisfató-

rias (2). Para tanto, diversas teorias visando a caracterização das interações entre íons, ligantes e solventes têm sido recentemente apresentadas (4-6).

No que se refere a sistemas binários envolvendo sais metálicos e o pirazol, assim como alguns do seus derivados (e.g. 3-metilpirazol, 3,5 - dimetilpirazol e 3-(2-aminoetil)pirazol), as investigações têm se restringido ao meio aquoso ou a meios aquoso-orgânicos (7-12). A literatura não registra estudos, em estado sólido ou em solução, envolvendo íons metálicos e o 1-fe-nil, 3,5-dimetilpirazol (FDMP). Investigações preliminares com relação às propriedades coordenativas desse ligante, tanto em estado sólido como em solução, foram realizadas neste laboratório (13-16). Na presente comunicação, relatam-se os resultados obtidos no estudo de sistemas binários CoX_2 -FDMP ($\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$), em acetona anidra, a 25°C.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Todas as substâncias empregadas foram de pureza analítica. A acetona foi purificada e seca conforme descrito por Jervis et al. (17).

O FDMP foi preparado por condensação de acetilacetona com fenilhidrazina, seguida de destilação, a pressão reduzida, do produto da síntese. A preparação das soluções acetônicas desse ligante foi feita por pesagem direta do FDMP puro, dissolução e conveniente diluição.

As soluções acetônicas de haletos de cobalto foram preparadas a partir dos haletos anidros (18), exceto no caso do

cloreto de cobalto (II), em que partiu-se do hidrato ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), cuja água foi eliminada mediante tratamento da solução acetônica do mesmo com trietilortoformiato, seguindo-se evaporações sucessivas até que a temperatura do vapor liberado fosse a correspondente ao ponto de ebulição da acetona pura. A padronização dessas soluções foi realizada por via complexométrica (19).

As medidas de absorbância foram executadas com o auxílio de um espectrofotômetro UV-Vis., "Varian", mod. 635M, munido de dispositivo para termostatização das cubas, conectado a um banho de circulação termostaticado "Forma Scientific", mod. 2095, permitindo o controle da temperatura dentro do intervalo de $\pm 0,05^\circ\text{C}$. Cubas de quartzo de 1,000 e 0,504 cm de caminho ótico foram empregadas, conforme a conveniência.

As medidas de condutância foram obtidas empregando-se aparelho "Metrohm", mod. E527, munido de cela de constante $0,775 \text{ cm}^{-1}$. As medidas de volume foram feitas com bureta de pistão "Metrohm", equipadas com cilindro de 20,00 ml.

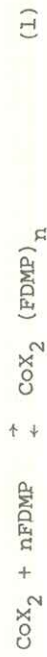
Todas as medidas que figuram na presente comunicação foram efetuadas em meio acetônico, a $25 \pm 0,05^\circ\text{C}$. As computações foram feitas empregando-se uma calculadora eletrônica "Hewlett-Packard", mod. 9810A, através da aplicação de programas adequados.

Determinações referentes a número de espécies complexas em solução e respectivas constantes de estabilidade fo-

ram realizadas através de métodos espectrofotométricos (20-22). Nos sistemas estudados, mantiveram-se as concentrações de CoX_2 e de FDMP nos intervalos 0,5 - 5,5mM e 0 - 15mM, respectivamente.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Medidas de condutância de soluções acetônicas puras dos haletos de cobalto(II) estudados (CoX_2) e de soluções de misturas CoX_2 -FDMP, revelaram que o CoX_2 age como grupo central e que os equilíbrios envolvidos nesses sistemas podem ser representados por:



Assim sendo, as constantes acumulativas de estabilidade correspondentes estariam definidas por:

$$\beta_n = \frac{[\text{CoX}_2 (\text{FDMP})_n]}{[\text{CoX}_2] [\text{FDMP}]^n} \quad (2)$$

Os espectros de absorção de misturas CoX_2 -FDMP, na região do visível, sugeriram a viabilidade do emprego de métodos espectrofotométricos para o estudo desses sistemas. A aplicação do método de Coleman *et al.* (20) evidenciou que os sistemas encerram mais de duas espécies complexas em solução. As constantes de estabilidade das espécies encontradas, nas condições experimentais utilizadas, constam da Tabela I.

TABELA I.

Constantes de Estabilidade dos Sistemas CoX_2 -FDMP, em solução acetônica; $t=25^\circ\text{C}$.

Sistema	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$
CoCl_2 -FDMP	3,33	3,85	7,45
CoBr_2 -FDMP	3,55	5,79	8,58
CoI_2 -FDMP	3,67	5,53	7,45

As alterações da ordem de estabilidade esperada, considerando-se a força, como ácido de Lewis, do grupo central, podem ser explicadas em termos de impedimento estérico provocado pelos haletos, relativamente à coordenação do FDMP.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. M.T. Beck, "Chemistry of Complex Equilibria", Van Nostrand-Reinhold, London, 1970, p. 269.
2. M.T. Beck, "The Stability of Complexes in Solution", MTP Int. Rev. Sci., (Inorg.Chem., ser.1), vol. 9, 1972, pp.1-36.
3. V. Gutmann, "Coordination Chemistry of Non-Aqueous Solutions", Springer, Berlin, 1968.

4. V. Gutmann, *Coord. Chem. Revs.*, 15, 207 (1975).
5. V. Gutmann, *Ibid*, 18, 225 (1976).
6. V. Gutmann, *Electrochim. Acta*, 21, 661 (1976).
7. F. Holmes e F. Jones, *J. Chem. Soc.*, 2398 (1960)
8. A. C. Andrews e J. K. Romary, *Inorg. Chem.*, 2, 1060 (1963)
9. D.R. Crow e J.V. Westwood, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 179 (1968).
10. T.R. Musgrave e E. R. Humburg, *Ibid*, 32, 2229 (1970).
11. S.N. Poddar, S. M. Battacharyya e S. R. Chowdury, *Indian J. Chem.*, 12, 754 (1974).
12. B. Lenarcik e M. Wisnievsky, *Rocz. Chem.*, 49, 497 (1975).
13. M. Molina e S. Tabak, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 2985 (1972).
14. M. Molina , A.C. Massabni , M.R.B.Franco e C.Maieru, *Ciência e Cultura (Supl.)* , 24, 78 (1972).
15. M. Molina, C.V. Melios e L.A. Gomiero, *Ciência e Cultura (Supl.)* , 25, 88 (1973).
16. A.C. Massabni , M.Molina, C.V. Melios, M.P. Dalponte e N.M.P. Moraes, *Resumo de Comunicações , XII Congresso Latino-Americano de Química, Quito (1976)* , p.49.
17. R.E. Jervis e K. Neelakantan, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 531 (1975).
18. G. Brauer, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Vol. II, Academic Press, N. York, 1965, pp.1517-1518.
19. H.A. Flaschka, "EDTA Titrations", Pergamon Press, 2a. Ed., London, 1964, pp. 87-88.

20. J.S. Coleman, L.P. Varga e S.H. Mastin, *Inorg. Chem.*, 9, 1015 (1970).
21. F.J.C. Rossotti e H. Rossotti, "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, N.York, 1961, p. 281.
22. S. Fronaeus, *Acta Chem. Scand.* , 4 , 72 (1950); 5, 139 (1951).

SUMÁRIO

A. E. Mauro e O. Sala	
Espectroscopia vibracional na determinação de estrutura de carbonil metal	2
A. B. Tavares e M. R. Tavares	
Papel da energia livre interfacial sólido-líquido na nucleação cristalina e sua determinação experimental	13
B. M. Vieira	
Problemas ecológicos na selva amazônica	24
A. E. Mauro e O. Sala	
Espectros Raman e Infravermelho de $\text{enCdFe}(\text{CO})_4$	33
N. Barelli	
O nitrogênio nos diamantes do tipo Ia. Um modelo	41
A. de Carvalho, P. L. Corrêa de Oliveira e R. Molinari	
Produção de substâncias relacionadas a ácidos nucléicos por <i>Streptomyces Aureofaciens</i> em meios complexos	47
D. Caratti de Lima e Y. Kun Park	
Produção de glicose a partir de amido de mandioca empregando enzimas fúngicas	61
A. Del'Acqua, L. M. V. Trevisan e M. I. Panosso	
Teste para detecção de 1-naftil N-metilcarbamato	68

J. T. de Souza Campos, D. M. Lutz	
Identificação dos complexos organometálicos do grupo Va pela análise de toque	76

COMUNICAÇÕES PRELIMINARES

M. Molina, A. Del'Acqua, C. V. Melios, F. A. Azevedo e E. Trabuco	
Interação de tioamidas com metais complexos em estado sólido e em solução	87
C. V. Melios, M. Molina e L. C. Luchiani	
Medidas de concentração hidrogeniônica. Modificação do dispositivo de Sillén <u>et al</u>	96
M. Molina, C. V. Melios, M. Jafelicci Jr. e L. C. Luchiani	
Sistema perclorato de cobre (II) - glicina em meio aquoso II-Influência da força iônica	103
M. Molina, C. V. Melios e H. Yamanaka	
Equilíbrios em solução acetônica. Sais de cobalto II	113