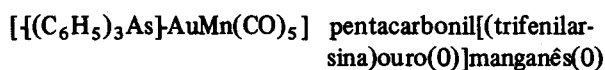


catena-di- μ -cloropaládio(II)

XV. *Compostos bi- e polinucleares sem ligações através de pontes.* Quando simétricos, são utilizados prefixos multiplicativos e quando assimétricos, um dos átomos centrais com seus ligantes é considerado como sendo um ligante do outro átomo central.

Exemplos:



Quando houver ligações através de pontes, além de ligações metal-metal entre o mesmo par de átomos, o complexo é designado como um composto somente com ligações através de pontes. Quando necessário, ou se desejado, a existência da ligação metal-metal é indicada entre parênteses, em itálico, no final do nome.

ARTIGO

O CARÁTER PSEUDO-HALOGÊNIO, PSEUDO-HALETO

Zacheu L. Santos

Departamento de Química da Universidade Federal do R.G. Norte.

Eduardo A. Neves

Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Recebido em 12/04/83

1. GENERALIDADES

Pseudo-haleto foi a expressão originalmente usada por BIRCKENBACH e KELLERMANN¹, na designação de agrupamentos atômicos tais como



e seus isômeros estruturais, para denotar que algumas de suas propriedades físicas e químicas são similares às dos halogênios e haletos.

Posteriormente, BROWNE e colaboradores²⁻⁶ adotaram o termo halogenóide para denominar "qualquer agregado

Exemplo:



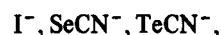
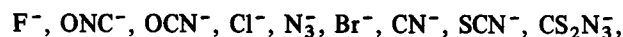
di- μ -carbonil-bis[tricarbonilcobalto(0)]Co-Co

Referências:

- 1 E. Frémy, *Ann. Chim. Phys.* **35**, 227 (1852); *ibidem*, *J. Prakt. Chem.* **227**, 237 (1936).
- 2 A. Werner, *Z. Anorg. Chem.* **14**, 23 (1897).
- 3 W. C. Fernelius, em "Werner Centennial", *Adv. Chem. Series*, R. F. Gould Ed., V. 62, Cap. 11, p. 147 (1967).
- 4 "Definitive Rules for Nomenclature of Inorganic Chemistry", IUPAC, Butterworth & Co. Publ., Londres, 1959.
- 5 "Nomenclature of Inorganic Chemistry", IUPAC, *Pure and Applied Chem.* **28**, 1 (1971).
- 6 R. Bicca de Alencastro, *Química Nova* **5**, 67 (1982).
- 7 H. Rheinboldt, *Rev. brasil. Chim.* **2**, 129 (1936).
- 8 P. G. da Fonseca, *Rev. brasil. Chim.* **1**, 90 (1936).
- 9 A. Furia, *Rev. brasil. Chim.* **1**, 13 (1936).
- 10 W. G. Krauledat, "Notação e Nomenclatura de Química Inorgânica", Edit. Edgard Blucher Lt. - EDUSP, SP., 1960.
- 11 A. Stock, *Z. Angew. Chem.* **32**; 373 (1919); *ibidem*, **33** 79 (1920); *ibidem*, *Angew. Chem.* **47**, 568 (1934).
- 12 R. V. G. Ewens e H. Bassett, *Chem. & Industry* **131** (1949).
- 13 "Nomenclature of Organic Chemistry", IUPAC, Butterworths, Londres, 53 (1971).

químico", constituído de dois ou mais átomos eletronegativos, que manifestasse certas características dos halogênios e haletos, quando no estado molecular e iônico respectivamente.

Segundo WALDEN e AUDRIETH⁷, os haletos e pseudo-haletos foram ordenados por BIRCKENBACH e KELLERMANN, de acordo com a série eletromotriz abaixo

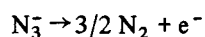


tendo por base a *condutividade elétrica* de alguns de seus sais, em soluções aquosas e alcoólicas.

Na verdade não se compreende como a *condutividade elétrica* (segundo WALDEN e AUDRIETH) poderia ter levado ao estabelecimento da seqüência acima que parece indicar, a rigor, o caráter crescente como agente redutor. Todavia, a dúvida se desfaz com a leitura do texto original de BIRCKENBACH e KELLERMANN¹.

O texto em alemão refere-se a *potenciais de decomposição* e não *condutividade elétrica* conforme relatado na resenha de WALDEN e AUDRIETH⁷. Assim, a interpretação que se pode dar é a de que a referida série está relacionada efetivamente com os potenciais de oxidação-redução dos sistemas se bem que, neste caso, as posições do CS_2N_3^- e I^- , em face dos valores de E° hoje conhecidos, deveriam aparecer invertidos conforme observa MOELLER⁸. O iodo oxida o íon 1,2,3,4-tiazol-5-tiolado a $(\text{CS}_2\text{N}_3)_2$.

Outra objeção diz respeito ao N_3^- quanto à sua localização na série considerada. Trata-se de um íon termodinamicamente muito instável, não obstante pouco reativo. Seu potencial de oxidação, E° , é 3 V, em meio de perclorato, para a reação⁹:



WALDEN e AUDRIETH⁷, em sua extensa resenha sobre "radicais inorgânicos livres" — especificamente os mesmos estudados por BIRCKENBACH e KELLERMANN, adotaram também a designação "halogenóides" ao enumerarem algumas das principais semelhanças destes com os haletos. Descrevem métodos de obtenção da forma livre e ainda aspectos de caráter histórico.

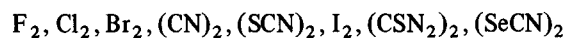
Como os dois vocábulos em si — pela própria etimologia — não exercem qualquer influência de valor teórico ou prático sobre os compostos onde tais grupos aparecem como agentes complexantes, entende-se que os mesmos possam ser usados indistintamente.

Há vários textos de Química Inorgânica tratando do assunto, uns mais extensamente que outros. MOELLER⁸, por exemplo, não apenas refina a resenha de WALDEN e AUDRIETH⁷ como ainda acrescenta outras informações, tornando-a mais ampla e completa.

MOELLER⁸, COTTON e WILKINSON¹⁰, HUHELY¹¹, BRASTED¹², PATAI¹³ e DOWNS e ADAMS¹⁴, entre outros, enumeram algumas propriedades físicas e químicas comuns aos haletos e pseudo-haletos e que servem para evidenciar a estreita semelhança existente entre as duas classes. Em resumo, essas propriedades são as seguintes:

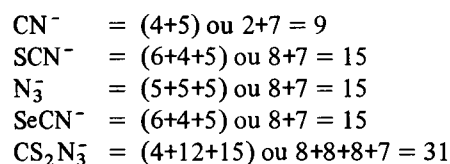
- geralmente são substâncias voláteis, quando no estado livre;
- os ânions, X^- , mostram afinidade por metais com os quais reagem diretamente formando sais;
- seus sais de Ag^+ , Hg_2^{2+} e Pb^{2+} são insolúveis em água;
- reagem entre si (tanto X^- como X_2) formando compostos tais como I_2Cl^- , $\text{I}_2\text{Br}_2\text{Cl}^-$, FN_3 , ClCN , ClN_3 , $(\text{SeCN})_3^-$, $\text{I}(\text{SCN})_2^-$, etc.;
- formam complexos metálicos podendo ser oxidados, mediante oxidante adequado, passando da forma X^- à X_2 ,
- os ânions ligam-se a radicais orgânicos (alquilas) formando compostos covalentes, RX .

O poder oxidante dos haletos e pseudo-haletos, na sua forma livre, decresce do F_2 para $(\text{SeCN})_2$ na ordenação abaixo:



Para efeito de visão global, os halogenóides e seus ânions correspondentes foram dispostos no quadro 1.

Segundo BRASTED¹², uma possível razão para a similaridade entre haletos e halogenóides está na constituição de suas estruturas eletrônicas. Considerando-se a teoria do octeto, os elétrons de valência de todos os átomos do grupo halogenóide podem ser arranjados de tal modo que resultem sempre orbitais saturados e mais *um* com apenas sete elétrons:



Apesar da grande similaridade entre as duas classes (haletos e halogenóides), há pelo menos duas diferenças consideradas marcantes entre as mesmas. A primeira, consiste na insaturação dos halogenóides, a qual lhes confere acentuadas propriedades como agentes complexantes, destacando-se o CN^- . A segunda está na força de seus respectivos ácidos. Ácidos constituídos por haletos são bem mais fortes conforme pode ser verificado, por exemplo, pelos valores de pK_a seguintes: $\text{HCl} \sim 7,0$; $\text{HN}_3 = 4,7$ e $\text{HCN} = 9,1$ ¹⁵.

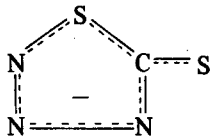
Um dos aspectos mais importantes mencionados pela literatura sobre pseudo-haletos é, sem dúvida, a marcada capacidade de formarem complexos estáveis com a grande maioria dos metais da série de transição.

Há diversos artigos de revisão sobre o assunto. Entre eles deve ser feita menção, por exemplo, aos apresentados por BECK e FEHLHAMMER¹⁶ sobre complexos metálicos com pseudo-haletos contendo nitrogênio, por NELSON¹⁷ versando sobre complexos com ligantes que apresentam oxigênio e nitrogênio e por NORBURY¹⁸ e GRIFFITH¹⁹ sobre a química de coordenação dos íons cianato, tiocianato e selenocianato.

Uma singularidade interessante deve ser ressaltada nos pseudo-haletos: todos apresentam o nitrogênio, e a maioria o carbono, como elementos integrantes de suas estruturas. São triatômicos com exceção apenas do CN^- e CS_2N_3^- que, evidentemente, constituem agrupamentos de dois e seis átomos respectivamente. São lineares (apenas o CS_2N_3^- foge a esta regra) e mantêm essa linearidade na estrutura do complexo. Graças ao par de elétrons solitário dos átomos terminais podem, em geral, coordenar-se ao íon metálico por qualquer de suas extremidades dando origem a numerosos casos, já bem conhecidos, de "isomeria de ligação".

Em face da natureza ambivalente de suas estruturas, grande parte da química dos pseudo-haletos está voltada para o estudo da formação de complexos. Comportam-se em muitos casos como ligantes pontes — em particular o

Quadro I – Halogenóides livres e iônicos. Estruturas propostas para os íons.

Halogenóides livres	Íons halogenóides	Estruturas propostas para o íon	Referências
(CN) ₂ , cianogênio	CN ⁻ , cianeto	$C \equiv N^+ \leftrightarrow C=N \leftrightarrow C^+ - N^-$	10, 28
(SCN) ₂ , tiocianogênio	SCN ⁻ , tiocianato	$N \equiv C - S^- \leftrightarrow N^- = C = S \leftrightarrow {}^2 - N - C \equiv S^+$	17
(SeCN) ₂ , selenocianogênio	SeCN ⁻ , selenocianato	$N \equiv C - Se^- \leftrightarrow N^- = C = Se \leftrightarrow {}^2 - N - C \equiv Se^+$	17
(TeCN) ₂ , telurocianogênio	TeCN ⁻ , telurocianato		
(CS ₂ N ₃) ₂ , di(1,2,3,4-tia-triazol-5-il)	CS ₂ N ₃ ⁻ , 1,2,3,4-tia-triazol-5-tiolato		110
(OCN) ₂ , oxicianogênio	NCO ⁻ , cianato	$N \equiv C - O^- \leftrightarrow N^- = C = O \leftrightarrow {}^2 - N - C \equiv O^+$	17
	CNO ⁻ , fulminato	$O^- - N^+ \equiv C^-$	17
(N ₃) ₂ , hexanitrogênio	N ₃ ⁻ , azoteto	$N \equiv N^+ - N^{2-} \leftrightarrow N^- = N^+ = N^- \leftrightarrow N^{2-} - N^+ \equiv N$	17

Não há registro na literatura sobre a existência real dos pseudo-halogenios (OCN)₂, (N₃)₂ e do íon TeCN^{-8,10}.

CN⁻, SCN⁻ e N₃⁻ — exercendo marcada influência na estabilidade, estrutura e outras propriedades dos compostos de coordenação.

2. SÍNTESE DAS CARACTERÍSTICAS PARTICULARES DOS PRINCIPAIS PSEUDO-HALETOS

Cianeto, CN⁻

Entre os ligantes que integram a série espectroquímica, o CN⁻ aparece com destaque. Isto se deve ao fato de provocar *efeito de campo cristalino* bastante forte. Em razão de suas peculiaridades estruturais este íon provoca ainda acentuados *efeito nefelauxético* e *efeito trans*¹⁰, formando complexos com a maioria dos metais de transição, em particular com os do bloco *b*, onde é possível a existência de ligação do tipo π , $M \rightarrow L$ e $M \leftarrow L$. Este tipo de ligação reforça a ligação σ metal-ligante, conferindo maior estabilidade ao complexo. Trata-se de um dos pseudo-haletos mais estudados, conforme pode ser visto em diversos artigos onde o comportamento deste ânion, como ligante, é exaustivamente discutido¹⁸⁻²⁴.

O íon CN⁻ coordena-se ao metal usualmente através do carbono, podendo fazê-lo também através do nitrogênio, dando lugar a formação dos isocianatos-complexos²⁵⁻²⁸. A existência dos isocianatos-complexos tem sido postulada com base em “traçadores” e estudos de cinética^{21,29,30}. Há ainda, um grande número de compostos já bem estabelecidos onde o CN⁻ atua como ligante ponte. Neste caso, C e N são simultaneamente envolvidos na coordenação. Entre os principais exemplos, estão: AgCN, AuCN,

Zn(CN)₂, Cd(CN)₂, AgCN.2AgO₃ e CuCN.N₂H₂ que são polímeros com cadeias infinitas³¹⁻³⁴.

Mecanismos possíveis sobre isomeria de posição com determinados metais como ferro, manganês, cobalto e cromo também têm sido frequentemente apresentados, merecendo referência ainda os compostos polinucleares de ferro, cromo e tungstênio onde além desse grupo de ligantes, figura igualmente o grupo carbonilo³⁵.

Tiocianato, SCN⁻

Relativamente ao SCN⁻, são bastante familiares os compostos nos quais este íon pode ligar-se ao metal, tanto através do S como do N, resultando os tiocianatos e isotiocianatos complexos, respectivamente³⁶⁻⁵¹. Sugerem alguns estudiosos que a mudança de coordenação da forma M-SCN para M-NCS está relacionada com o tipo de metal da classe *a* ou *b*⁵²⁻⁵⁴, isto é, os “ácidos duros e moles” da concepção de PEARSON⁵⁵. No caso de “ácidos duros” a ligação se estabeleceria através do N formando os isotiocianatos e, através do S no caso dos “ácidos moles” dando lugar aos tiocianatos. Essas concepções induzem a considerar o S e o N, dentro do mesmo agrupamento, como sendo “bases mole e dura”, respectivamente¹⁶.

Nos compostos em que aparecem ligantes associados com capacidade π -acceptora aumentada, evidências existem mostrando que a ligação através do S é favorecida⁵⁶⁻⁶⁰. Outro aspecto a considerar é a natureza do solvente. Solventes com alta constante dielétrica dão lugar a uma só forma complexa enquanto que os de baixa polaridade podem dar lugar a ambos os isômeros^{61,62}.

Vários exemplos sobre isomeria de posição, em complexos deste íon com metais de transição, acham-se contidos nos trabalhos de BURMEISTER e BASOLO⁶³ e outros investigadores⁶⁴⁻⁷².

Estudos de raio-x evidenciam o bom desempenho do mesmo como ligante ponte em um número bem elevado de complexos⁷³⁻⁷⁸.

Azoteto, N_3^-

Com respeito ao N_3^- , além do seu notável caráter de agente complexante, torna-se interessante ressaltar a extraordinária semelhança deste íon com o tiocianato, especialmente nas reações com o ferro(III) e com o cobalto(II)⁷⁹. Cálculos sobre a distribuição da densidade eletrônica entre seus átomos foram realizados por WAGNER⁸⁰. Aspectos relacionados com a simetria do grupo em diversos tipos de complexos são bem discutidos por DORI⁸¹, DRUMMOND e WOOD⁸² e ARGELL^{83,84}. Há igualmente estudos relativos à estabilidade de ânions azido-complexos do tipo $[M(N_3)_4]^{n-}$ ($M = Co(II), Pd(II), Pt(II), Zn(II)$ e $Au(III)$) ou $[M(N_3)_6]^{n-}$ ($M = Cr(III), Ru(III), Rh(III)$ e $Pt(IV)$)¹⁷, onde M é um metal de transição. Quanto a sua posição na série espectroquímica está localizado acima do NCS^- , e em termos de efeito nefelauxético situa-se entre o brometo e o dietilfosfato^{85,86}.

Seu comportamento como ligante ponte tem sido também amplamente demonstrado⁸⁷⁻⁹¹. DORI e ZIOLO⁹² acham conveniente dividir os azido-complexos em três grupos:

- complexos contendo o N_3^- ligado a um só íon metálico;
- complexos contendo o N_3^- ligado a dois íons metálicos através do mesmo nitrogênio e, finalmente,
- complexos contendo o N_3^- ligado a dois íons metálicos através dos nitrogênios terminais.

Nestes dois últimos casos, o N_3^- atua evidentemente como ponte, formando anéis com quatro e oito membros respectivamente.

Cianato, NCO^-

O grande interesse deste íon nos anos recentes, vem sendo voltado para a natureza ambivalente de sua estrutura⁹³⁻⁹⁷. Como os demais da série, pode ligar-se ao íon metálico por qualquer das duas extremidades resultando os isocianatos, quando a coordenação se estabelece via nitrogênio. Também pode ligar-se a dois íons metálicos através do C ou do N atuando como ponte⁹⁷. Neste particular é semelhante aos íons NCS^- , NCS^- e N_3^- porém, como menor tendência. Estudos de n.m.r. revelam que a maior parte da densidade eletrônica do íon OCN^- está localizada sobre o N, ao contrário dos NCS^- e NCS^- que apresentam essa densidade moderadamente distribuída sobre os átomos terminais¹⁷, o que lhes confere maior desempenho como ligante ponte.

Fulminato, CNO^-

A coordenação deste íon com os metais ocorre através do carbono. Diversos complexos com metais de transição e de não transição têm sido objeto de estudos onde fica evi-

denciada a similaridade com os complexos do íon cianeto. Possuem, como este, forte efeito de campo ligante e semelhante efeito nefelauxético¹⁷.

Como ligante ponte coordena-se aos metais apenas por meio do átomo do C ou N, diferentemente de seus congêneres CN^- , SCN^- e $SeCN^-$ que podem fazê-lo via ambas as extremidades¹⁶.

Selenocianato, $SeCN^-$

Há diversos registros na literatura mostrando a estreita semelhança com o SCN^- relativamente ao caráter de sua ambivalência^{18,93,94,98}. É, porém, menos sensível que o SCN^- quanto à influência eletrônica de outros ligantes na esfera de coordenação do complexo.

Coordena-se aos metais da classe *a* e *b* através do átomo do N (isoselenocianatos) e do Se (selenocianatos), respectivamente, se bem que seu modo de ligação preferencial seja através do selênio, provavelmente por ser o átomo menos negativamente carregado^{99,100}. Outros fatores, contudo, devem ser considerados quanto ao modo de ligação¹⁰¹⁻¹⁰⁵.

1,2,3,4-tiazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$

Este é o único integrante da série que apresenta estrutura heterocíclica¹⁰⁶⁻¹⁰⁸. Suas características de pseudo-haleto, hoje bem estabelecidas, foram inicialmente evidenciadas através dos estudos de BROWNE²⁻⁵, tornando-se, a partir de então, objeto da atenção de vários pesquisadores. FRANCO¹⁰⁹, trabalhando em meio aquoso, desenvolveu interessante estudo sobre o comportamento, poder de complexação e outras propriedades frente a diversos íons metálicos. Mais recentemente, NEVES e FRANCO^{110,111}, com base em características espectrais, propõem um método rápido, simples e sensível para determinação analítica desse íon.

Referências:

- 1 L. Birckenbach e K. Kellermann, *Ber.*, **58**, 2377 (1925).
- 2 A.W. Browne e A.B. Hoel, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2106.
- 3 G.B.L. Smith, F.P. Gross, G.H. Brandes e A.W. Browne, *J. Am. Chem. Soc.* **56**, 1116 (1934).
- 4 A.W. Browne e A.B. Hoel, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2116, (1922).
- 5 A.W. Browne e A.B. Hoel, *J. Am. Chem. Soc.*, **44**, 2315 (1922).
- 6 A.W. Browne, A.B. Hoel, G.B.L. Smith e F.H. Swezey, *J. Am. Chem. Soc.* **45**, 2541 (1923).
- 7 P. Walden e L.F. Audrieth, *Chem. Revs.*, **5**, 339 (1925).
- 8 T. Moeller, "Química Inorgânica", Editorial Reverté S.A., Barcelona, 1976, p. 419.
- 9 W.M. Latimer, "Oxidations Potentials". Prentice-Hall, Inc. U.S.A., 1952, 2ª ed. p. 102.
- 10 F.A. Cotton e F.R.S. Wilkinson, "Química Inorgânica Avanzada", Editorial Limusa, México, 1978, p. 588.

- 11 J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry", Harper & Row, Publishers, New York, 1975.
- 12 R.C. Brasted, "Comprehensive Inorganic Chemistry", D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1954, v. III.
- 13 S. Patay, "The Chemistry of the Azido Group", Wiley-Interscience, New York, p. 2, (1971).
- 14 A.J. Dows e C.J. Adans, in Comprehensive Inorganic Chemistry; ed. J.C. Balla, H.P.J. Emelius, Sir Ronald Nyholm e A.F. Trotman-Dickenson, v. II, p. 1122. Pergamon Press, New York (1973).
- 15 T. Moeller, ref. 30, p. 288.
- 16 W. Beck e W.P. Fehlhammer, "International Review of Science" C.C. Addison, F.R.S. and D.B. Sowerty, London, 1972, v. II.
- 17 S.M. Nelson, "International Review of Science", D.W.A. Sharp. London, 1972, v. V.
- 18 H.A. Norbury, Adren. Inorg. Chem. Radiochem. 17, 231 (1975).
- 19 W.P. Griffith, Coord. Chem. Rev., 17, 177 (1975).
- 20 P. Rigo e A. Turco, Coord. Chem. Rev., 13, 133 (1974).
- 21 R.J. Balahura e N.A. Lewis, Coord. Chem. Rev., 20, 109 (1976).
- 22 W.P. Griffith, Quart. Rev. Chem. Soc., 16, 188 (1962).
- 23 B.M. Chadwich e A.G. Sharpe, Advan. Inorgan. Radiochem., 8, 83 (1966).
- 24 D.F. Shriver, "Structure and Bonding, 1, 32 (1966).
- 25 D.F. Shriver e J. Posner, J. Am. Chem. Soc., 88, 1972 (1966).
- 26 D.B. Brown e D.F. Shriver, Inorg. Chem., 8, 37 (1969).
- 27 A.H. Norbury e A.I.P. Sinha, Quart. Rev. Chem. Soc., 24, 69 (1970).
- 28 Y. Yamamoto e H. Yamazaky, Coord. Chem. Rev., 8, 225 (1972).
- 29 J.L. Burmeister e D. Sutherland, Chem. Commun., 175 (1965).
- 30 J. Halpern e S. Nakamura, J. Am. Chem. Soc., 87, 3002 (1965).
- 31 J.H. Rayner e H.M. Powell, J. Chem. Soc., 319 (1952).
- 32 D. Britton e J.D. Dunitz, Acta Crystallog., 19, 815 (1965).
- 33 J.E. House e J.C. Bailar, Inorg. Chem., 8, 672 (1969).
- 34 C. Mahon e D. Britton, Inorg. Chem., 10, 586 (1971).
- 35 D.B. Brown, D.F. Shriver e L.H. Schwartz, Inorg. Chem., 7, 77 (1968).
- 36 F.A. Cotton, D.M.L. Goodgame, M. Goodgame e A. Sallo, J. Am. Chem. Soc., 83, 4157 (1961).
- 37 D. Foster e D.M.L. Goodgame, J. Am. Chem. Soc., 4, 268 (1965).
- 38 D. Forster, D.M.L. Goodgame, Inorg. Chem. 4, 823 (1965).
- 39 D. Forster e D.M.L. Goodgame, Inorg. Chem. 4, 715 (1965).
- 40 A. Sabatini e I. Bertini, Inorg. Chem., 4, 1665 (1965).
- 41 J.L. Burmeister, Coord. Chem. Rev., 1, 205 (1966).
- 42 R.A. Bailey e S.L. Kozak, Inorg. Chem., 6, 419 (1967).
- 43 R.A. Bailey e S.L. Kozak, Inorg. Chem., 6, 2155 (1967).
- 44 J.L. Burmeister - Coord. Chem. Rev., 3, 225 (1968).
- 45 R.H. Toeniskoetter e S. Solomon, Inorg. Chem. 7, 617 (1968).
- 46 D. Britton e J.D. Dunitz, Acta Crystallog., 19, 815 (1965).
- 47 D.T. Cromer, A.C. Larson e R.B. Roof, Acta Crystallog. 20, 279 (1966).
- 48 B.R. Chamberlain e W. Moser, J. Chem. Soc. A, 354 (1969).
- 49 G. Contreras e R. Schmidt, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 127 (1970).
- 50 F. Bottomley e J.R. Crawford, Chem. Commun., 200 (1971).
- 51 G.F. Knox e T.M. Brown, Inorg. Chem., 8, 1401 (1971).
- 52 S. Ahrland, J. Chatt e N.R. Davies, Quart. Rev. Chem. Soc., 12, 265 (1958).
- 53 P.C.H. Mitchell e R.J.P. Williams, J. Chem. Soc., 1912 (1960).
- 54 G. Schwarzenbach, Advan. Inorg. Chem. Radiochem., 3, 257 (1961).
- 55 R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
- 56 F. Basolo, W.H. Baddley e J.L. Burmeister, Inorg. Chem. 3, 1202 (1964).
- 57 I. Bertini e A. Sabatini, Inorg. Chem. 5, 1025 (1966).
- 58 M.A. Jenning e A. Wojcicki, Inorg. Chem. 6, 1854 (1967).
- 59 D.F. Gutterman e H.B. Gray, J. Am. Chem. Soc., 91, 3105 (1969).
- 60 R.L. Hassel e J.L. Burmeister, Chem. Commun., 568 (1971).
- 61 G. Klopman, J. Am. Chem. Soc., 90, 223 (1968).
- 62 A.H. Norbury e A.I.P. Sinha, Chem. Commun., 1080 (1970).
- 63 J.L. Burmeister e F. Basolo, Inorg. Chem., 3, 1587 (1964).
- 64 K.N. Raymond e F. Basolo, Inorg. Chem., 5, 1632 (1966).
- 65 P.C. Jain e E.C. Lingafelter, J. Am. Chem. Soc., 89, 124 (1967).
- 66 J.L. Burmeister e J.C. Lim, Chem. Commun., 1347 (1968).
- 67 T.F. Sloan e A. Wojcicki, Inorg. Chem., 7, 1268 (1968).
- 68 G. Marongiu, E.C. Lingafelter e P. Paoletti, Inorg. Chem., 8, 2763 (1969).
- 69 J.L. Burmeister, R.L. Hassel e R.J. Phelan, Chem. Commun., 679 (1970).
- 70 A. Mawby e G.E. Pringle, Chem. Commun. 385 (1970).
- 71 G.R. Clark, G.J. Palenik e D.W. Meek, Inorg. Chem. 9, 2754 (1970).
- 72 G. Beran e G.J. Palenik, Chem. Commun., 1354 (1970).
- 73 J. Chatt e F.A. Hart, J. Chem. Soc., 1416 (1961).
- 74 J. Garaj, Inorg. Chem., 8, 304 (1968).
- 75 D.F. Tibbetts e T.L. Brow, J. Am. Chem. Soc., 91, 1108 (1969).
- 76 Y.M. Chow, Inorg. Chem., 9, 794 (1970).
- 77 W.M. Scovell, G.C. Stocco e R.S. Tobias, Inorg. Chem., 9, 2682 (1970).
- 78 U.A. Gregory, J.A.J. Jarvis, B.T. Kilbourn e P.G. Owston, J. Chem. Soc. A, 2770 (1970).

- 79 O.E.S. Godinho, "Estudos de Reações de Íons Metálicos com Íons Azoteto em Solução Aquosa e seu Aproveitamento Analítico". Tese de Doutorado orientada pelo Prof. P. SENISE, Faculdade de Filosofia Ciências e Letras da Universidade de São Paulo, São Paulo (1969).
- 80 E.L. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2728 (1965).
- 81 Z. Dori, *Chem. Commun.*, 714 (1968).
- 82 J. Drummond e J.S. Wood, *Chem. Commun.*, 1373 (1969).
- 83 I. Argell, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 1247 (1970).
- 84 Idem, *Ibidem*, **24**, 3575 (1970).
- 85 D. Forster e D.W. Harrocks, *Inorg. Chem.*, **5**, 1510 (1966).
- 86 H.H. Schmidtke e D. Garthoff, *J. Am. Chem. Soc.*, **89**, 1313 (1967).
- 87 R. Snellgrove e E.L. King, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 4609 (1962).
- 88 W. Beck, W.P. Fehlhammer e P. Pollmamm, *Proceedings of 11th International Conference on Coordination Chemistry*, Haifa, 253 (1968).
- 89 J. Nelson e S.M. Nelson, *J. Chem. Soc. A.*, 1597 (1969).
- 90 R.F. Ziolo, A.P. Gauchan, Z. Dori, C.G. Pierpont e R. Eisenberg, *J. Inorg. Chem.*, **10**, 1289 (1971).
- 91 R. Mason, G.A. Rusholme, W. Beck, H. Engelmann, K. Joos, B. Kindenberg e H.S. Smedal, *Chem. Commun.*, 496 (1971).
- 92 Z.V.I. Dori e R.F. Ziolo, *Chem. Rev.*, **73**, 247 (1973).
- 93 J.L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **1**, 205 (1966).
- 94 J.L. Burmeister, *Coord. Chem. Rev.*, **3**, 225 (1968).
- 95 G. Doyle e R.S. Stuart, *Inorg. Chem.*, **7**, 2479 (1968).
- 96 R.A. Bailey e S.L. Kozak, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 689 (1969).
- 97 J.L. Burmeister, F.A. Dearthoff, A. Jansen e V.H. Christiansen, *Inorg. Chem.*, **9**, 58 (1970).
- 98 A.H. Norbury e A.I.P. Sinha, *Quart. Rev. Chem. Soc.*, **24**, 69 (1970).
- 99 E.L. Wagner, *J. Chem. Phys.*, **43**, 2728 (1965).
- 100 A.H. Norbury e A.I.P. Sinha, *J. Chem. Soc. A*, 1598 (1968).
- 101 J.L. Burmeister e L.E. Willians, *Inorg. Chem.*, **5**, 1113 (1966).
- 102 J.L. Burmeister e H.J. Gysling, *Chem. Commun.*, 543 (1967).
- 103 J.L. Burmeister, H.J. Gysling e J.C. Lim, *J. Chem. Soc.*, **91**, 44 (1969).
- 104 J.L. Burmeister e N.J. DeStefano, *Inorg. Chem.*, **8**, 1546 (1969).
- 105 N.J. DeStefano e J.L. Burmeister, *Inorg. Chem.*, **10**, 998 (1971).
- 106 E. Lieber, E. Oftedhi e C.N.R. Rao, *J. Org. Chem.*, **28**, 194 (1963).
- 107 C. Christophersen e A. Holm, *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2015 (1971).
- 108 K. Pilgram e F. Goren, *J. Heterocyclic Chem.*, **8**, 899 (1971).
- 109 D.W. Franco, "Sobre a formação de complexos de pseudo-haleto, 1,2,3,4-tiazol-5-tiolato, $CS_2N_3^-$, com íons metálicos em meio aquoso", Tese de Doutorado orientada pelo Prof. E.F.A. NEVES, Instituto de Química da Universidade de São Paulo, São Paulo, (1972).
- 110 E.A. Neves, D.W. Franco e P.F. Romanelli, *Anal. Chim. Acta*, **92**, 303 (1977).
- 111 E.F.A. Neves e D.W. Franco, *Talanta*, **26**, 81 (1979).

NOTA TÉCNICA

EQUIPAMENTO AUXILIAR PARA POTENCIOMETRIA COM E.S.I. — COMUTADORES E ADAPTADORES DE ELETRODOS*

Manuel A.R.P. Barros

Departamento de Física, Faculdade de Ciências 4000 — Porto — Portugal

José L.F.C. Lima e Adélio A.S.C. Machado

Departamento de Química, Faculdade de Ciências 4000 — Porto — Portugal

Recebido em 07/01/83

Resumo:

Descreve-se a construção local de comutadores de eletrodos e de adaptadores para serem usados em medições potenciométricas com eletrodos seletivos de íons e discute-se a respectiva utilidade e qualidade de funcionamento.

1. INTRODUÇÃO

No Departamento de Química desta Faculdade tem-se desenvolvido um projeto de construção local de eletrodos seletivos de íons (1 a 5), com o objetivo de substituir as unidades comerciais importadas usadas em medições poten-

ciométricas, cujos custos são elevados e cuja disponibilidade está limitada pelos longos prazos de entrega oferecidos pelas firmas importadoras. Esse projeto foi recentemente ampliado, com a colaboração do Centro de Física da Universidade do Porto, à construção local do equipamento de medida usado nas medições potenciométricas. Este artigo descreve a construção de equipamento auxiliar, nomeadamente comutadores de eletrodos e adaptadores de eletrodos, e tem como objetivo chamar a atenção para a facilidade de construção de peças de equipamento deste tipo e a sua utilidade em medições potenciométricas.

Os comutadores de eletrodos são usados como interface entre os voltímetros de alta impedância (pHmetros) e os eletrodos usados nas medições potenciométricas, com o

* Parte deste trabalho foi objeto de uma Comunicação à Segunda Reunião Nacional de Eletroquímica, Lisboa, Julho de 1981.