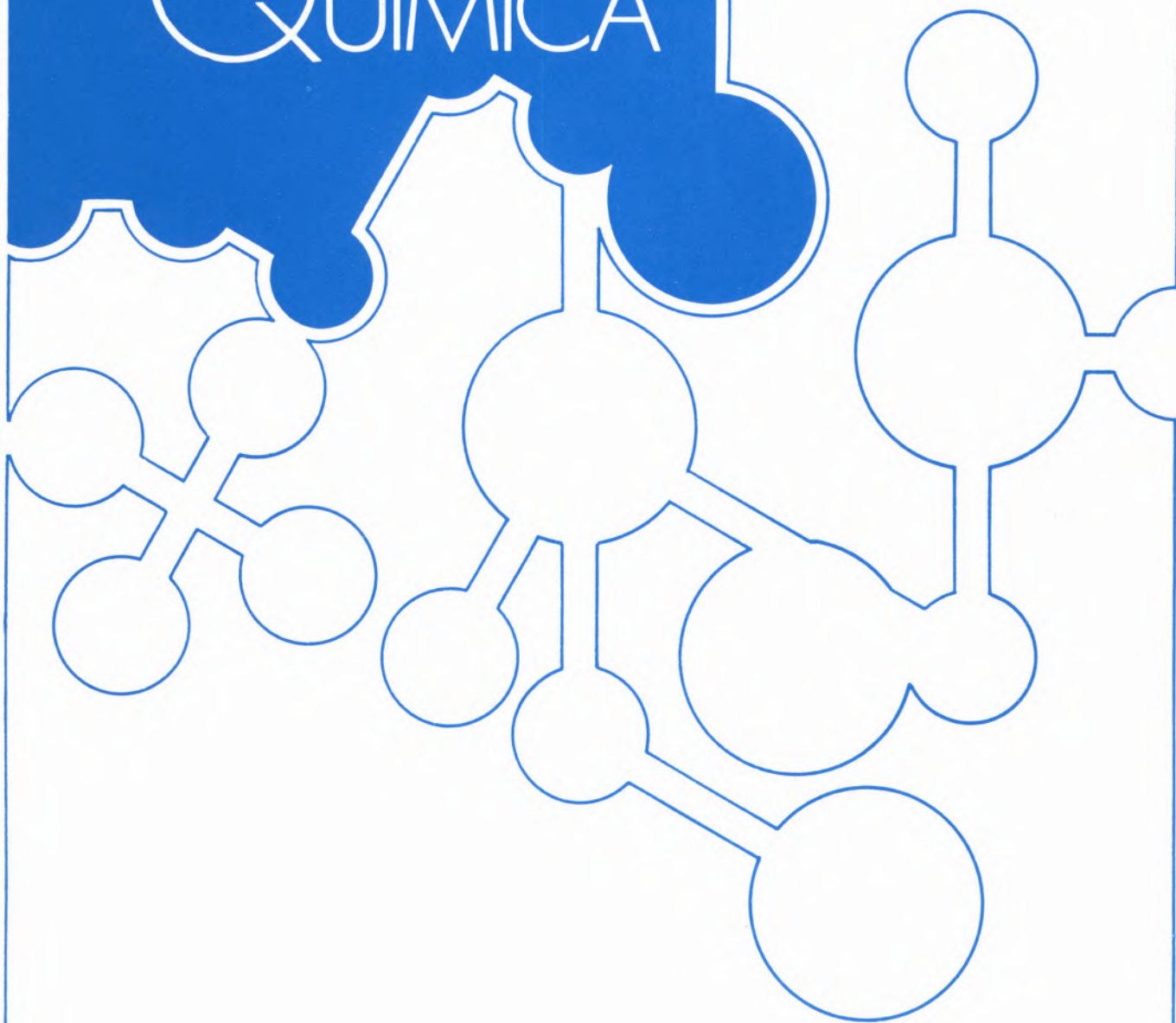
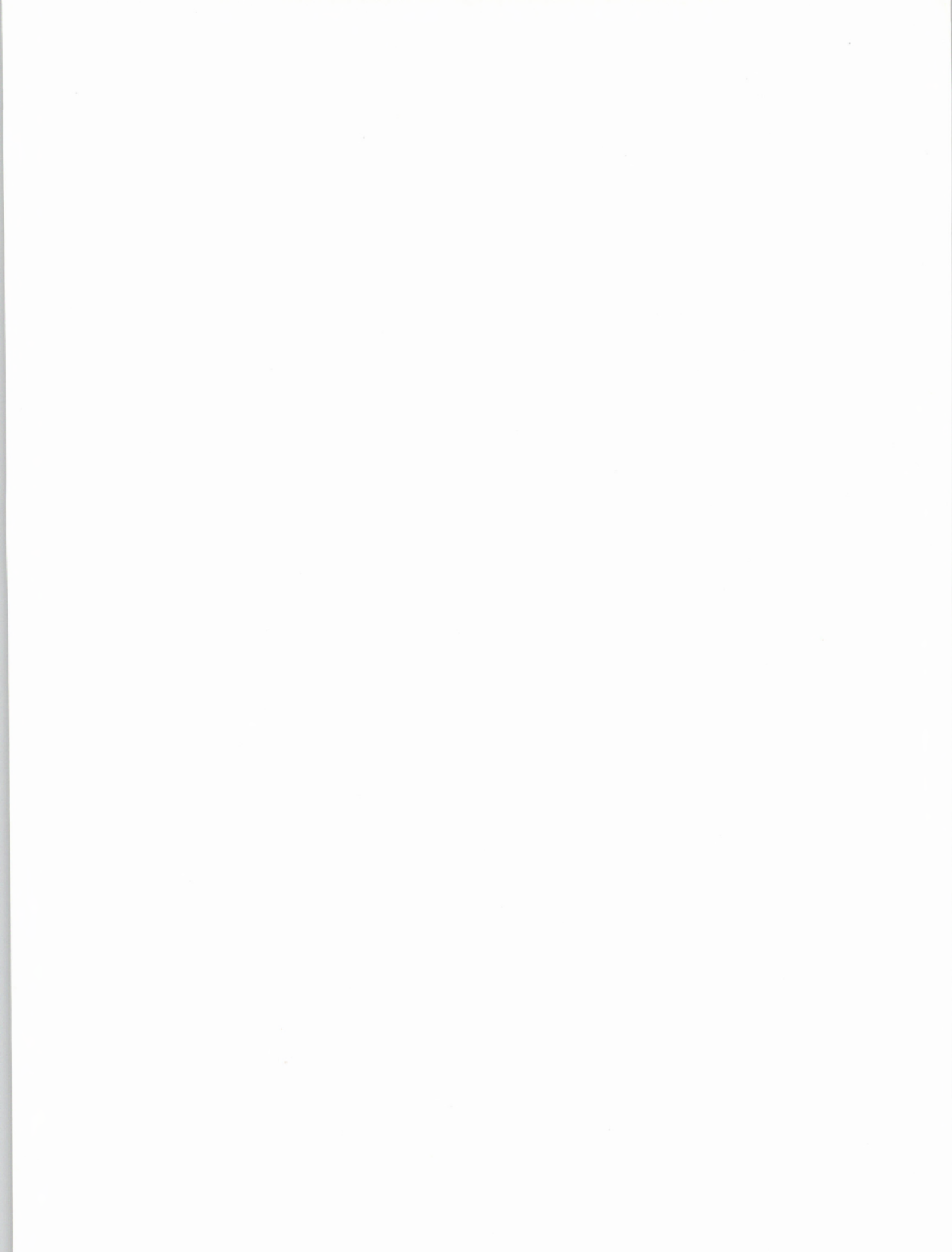


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 21 (3/4)113 — 178(1979)
ISSN 0035-0419





REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva.
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Director	A. HERCULANO DE CARVALHO
Editor	C. M. PULIDO
Editores adjuntos	LUÍS FILIPE VILAS-BOAS MÁGDA ROMERO
Secretária de redacção	MARIA LUSA BARREIRA
Comissão redactorial	LUÍS ALCÁCER ALBERTO AMARAL J. M. PEIXOTO CABRAL JOÃO OLIVEIRA CABRAL JORGE C. G. CALADO R. A. GUEDES DE CARVALHO FERNANDA MADALENA A. COSTA A. ROMÃO DIAS JOSÉ TEIXEIRA DIAS SEBASTIÃO J. FORMOSINHO BERNARDO HEROLD JOSÉ SIMÕES REDINHA JOAQUIM J. B. ROMERO MANUEL ALVES DA SILVA J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. A. V. RIBEIRO DA SILVA CÉSAR A. N. VIANA ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração
Fotocomp. montagem e fotolitos
Impressão e acabamento
Capa

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráficas, SCARL,
Rua da Saudade, 6-A, Tel. 86 92 49 — 1100 Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00

índice

J. SIMÃO J. O. CABRAL M. HELENA LOPES	113	COMPORTAMENTO ELECTROQUÍMICO DA VITAMINA K3
C. A. C. SEQUEIRA	117	A REFERENCE ELECTRODE FOR USE IN MOLTEN SODIUM SULPHATE
KEEMTI LAL SITA RANI MALHOTRA	123	STUDIES ON DISSOCIATION CONSTANT OF 3-BROMO-2-HYDROXY-5-METHYL ACETOPHENONE ITS OXIME AND HYDRAZONE IN DIOXANE-WATER MIXTURES BY POTENTIOMETRY
J. C. G. CALADO A. R. DIAS J. A. MARTINHO SIMÕES M. A. V. RIBEIRO DA SILVA	129	METAL-HYDROGEN AND METAL-IODINE BOND-ENTHALPY CONTRIBUTIONS IN $[M(\eta^5-C_5H_5)_2 L_2]$ (M = Mo, W; L = H, I)
A. J. L. POMBEIRO R. L. RICHARDS	132	STUDIES ON THE REACTIVITY OF CARBYNE COMPLEXES OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM
C. A. N. VIANA M. I. L. T. CALADO	139	TEMPERATURE AND PRESSURE EFFECTS ON THE RATE CONSTANTS OF THE METHANOLYSIS OF 2-CHLORO-2-METHYLPROPANE AND 3-CHLORO-3-ETHYLPENTANE
A. R. DIAS M. H. GARCIA	145	ELECTRONIC SPECTRA OF PSEUDO-TETRAHEDRAL CO (II) COMPLEXES WITH THE ORGANOMETALLIC LIGANDS $[M(\eta^5-C_5H_5)_2 (SR)_2]$ (M = Mo, W)
J. L. F. C. LIMA A. A. S. C. MACHADO	153	CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE HALOGENETOS COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54	55	56	57	58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100
---	---	---	---	---	---	---	---	---	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	-----

J. SIMÃO

Laboratório de Química
da Universidade do Minho
Largo do Paço
Braga — Portugal

J. O. CABRAL
M. HELENA LOPES

Laboratório Ferreira da Silva
Faculdade de Ciências
4000 Porto — Portugal



COMPORTAMENTO ELECTROQUÍMICO DA VITAMINA K₃

Utilizando a polarografia dc e a voltametria cíclica estudou-se a influência da presença de protões sobre a redução da 2-metil-1,4-naftoquinona tanto em solução aquosa como em DMF com fenol ou ácido benzóico como dadores de protões.

Os resultados foram interpretados em termos de protonação rápida dos aniões mono e dinegativos e de formação de complexos com base em ligações de hidrogénio entre o substrato e os dadores de protões.

1 — INTRODUÇÃO

Mercê do seu grande interesse biológico, as vitaminas do grupo K têm sido objecto de vários estudos [1, 2] conduzidos, na sua maior parte, em meio aquoso. Tem sido posta em evidência a influência do pH do meio sobre a reacção de redução destas naftoquinonas, salientando-se que a participação dos iões hidrogénio pode ter um efeito decisivo no mecanismo da sua reacção de oxidação-redução.

Foi na tentativa de esclarecer o mecanismo da reacção de eléctrodo da menadiona (2-metil-1, 4-naftoquinona), vitamina K₃, que iniciámos uma série de ensaios, utilizando os métodos polarográfico e ciclo-voltamétrico, métodos estes que são apropriados para se seguir a reacção de eléctrodo tanto em meio protónico como em meio aprótico.

2 — APARELHAGEM E REAGENTES

Os polarogramas dc foram obtidos com um Polarographic Analyser, modelo 174 A, Princeton Applied Research, Princeton, N.Y. Para a voltametria cíclica usou-se o Universal Programmer 175, PAR, acoplado ao modelo 174.

Utilizou-se uma célula de três eléctrodos, termostada a $25^{\circ}\text{C} \pm 0,1^{\circ}\text{C}$, sendo o tempo de gotejamento (1 seg) obtido mecanicamente. Para a voltametria cíclica, o eléctrodo de trabalho utilizado foi o de gota de mercúrio suspensa. Como eléctrodo de referência usou-se o de calomelanos saturado, com ponte salina de nitrato de sódio 0,1 M.

A vitamina K₃, Merck, e os outros reagentes, de qualidade *pro analysi*, foram utilizados sem ulterior purificação. As soluções foram preparadas imediatamente antes de cada série de medidas. A dimetilformamida foi tratada com sulfato de cobre anidro, depois destilada a pressão reduzida em atmosfera de azoto e conservada ao abrigo do ar. O perclorato de tetrabutylamónio foi preparado segundo os dados referidos na literatura [3].

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Sabe-se [2] que, em solução aquosa, a 1,4-naftoquinona se reduz, no intervalo $2 < \text{pH} < 8$, numa só onda de dois electrões com as características de quase reversibilidade e cujo potencial de meia onda aumenta linearmente (no sentido negativo) com o pH.

Trabalhando num intervalo mais largo de valores do pH ($0,6 \leq \text{pH} \leq 8$) verificámos que também a 2-metil-1,4-naftoquinona (menadiona) tem, em meio aquoso, um comportamento análogo a este. Efectivamente, nesse intervalo de pH os polarogramas de são de uma só onda de 2 electrões, cuja variação de $E_{1/2}$ com o pH (fig. 1) é linear e satisfaz à expressão (em volt)

$$E_{1/2} = 0,175 - 0,061 \text{ pH}$$

que mostra que a inclinação da recta é superior à de uma reacção reversível.

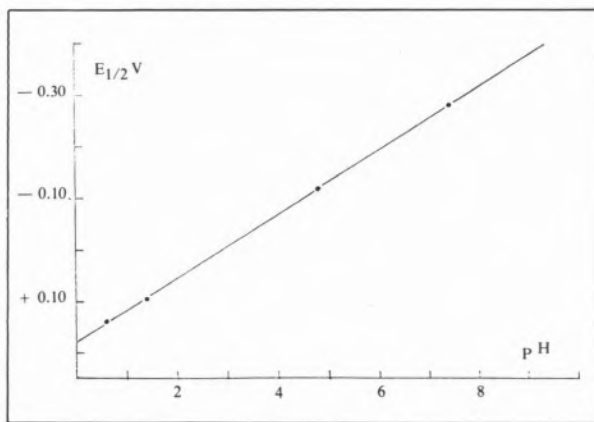


Fig. 1

Varição do potencial de meia onda, $E_{1/2}$, da vitamina K_3 em solução aquosa com o pH

Em voltametria cíclica obtêm-se, também em meio aquoso, curvas do tipo da representada na fig. 2. A separação entre os picos catódico e anódico é ligeiramente maior do que a separação correspondente a uma reacção reversível.

Este dado, juntamente com o valor relativamente elevado (61 mV) do declive do gráfico $E_{1/2}$ vs PH, indicam que a reacção de redução electroquímica da menadiona (Q) se pode classificar de *quase-reversível*.

Tal designação pressupõe que o mecanismo da reacção não é simples e que engloba, obviamente, dois passos: o da transferência do electrão e o da protonação. Para decidir qual dos dois é responsável pela irreversibilidade, importa separá-los, o que se consegue em meios apróticos.

Nesse sentido escolheu-se a dimetilformamida (DMF) como meio aprótico para as medições polarográficas.

Depois, para tornar visível a influência dos protões, adicionaram-se quantidades sucessivamente cres-

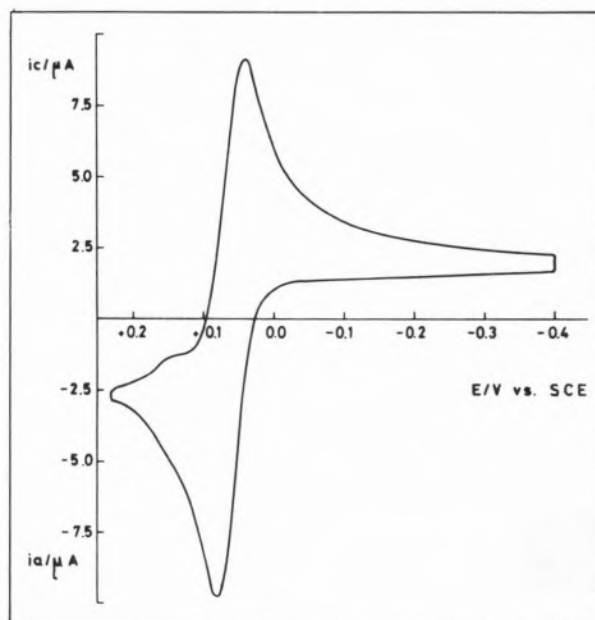


Fig. 2

Voltamograma cíclico da vitamina K_3 $1,2 \cdot 10^{-3}$ M em $(H, K)NO_3$ $0,34$ M, $\text{pH} = 1,66$. Velocidade de varredura do potencial 50 mV/s. Eléctrodo de gota de mercúrio suspensa

centes de dadores de protões. Os dadores de protões utilizados foram o fenol e o ácido benzóico.

Um polarograma típico da 2-metil-1,4-naftoquinona em DMF pode ver-se na fig. 3. Observam-se duas ondas ($E_{1/2} = 0,680$ V e $-1,300$ V vs. ECS) niti-

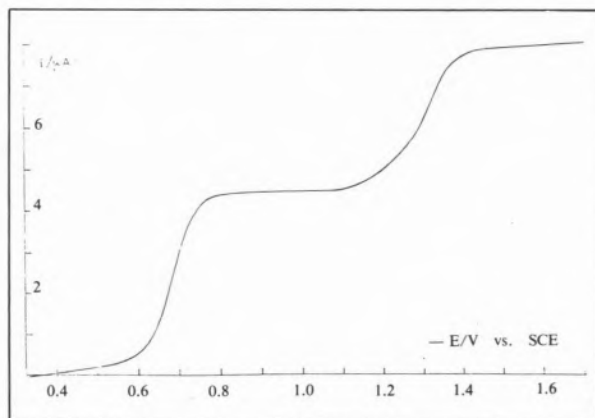
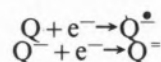


Fig. 3

Curva polarográfica da vitamina K_3 $1,0 \cdot 10^{-3}$ M em DMF com perclorato de tetrabutilamónio $0,1$ M

damente separadas, que correspondem à transferência do primeiro e do segundo electrões, respectivamente:



Sendo ambas as ondas devidas às reacções de 1 electrão, deveria corresponder-lhes a mesma intensidade de corrente, o que não se verifica.

O facto de a altura da segunda onda ser menor do que a da primeira deve-se à instabilidade do dianião formado, possivelmente devido a protonação por captação de um protão de um grupo CH ou CH₃ da DFM [4].

Por adição progressiva de fenol à solução (fig. 4) verifica-se, primeiro, uma deslocação da segunda onda para potenciais mais positivos e, depois, um crescimento da primeira onda a expensas da segunda, sem que o seu E_{1/2} varie.

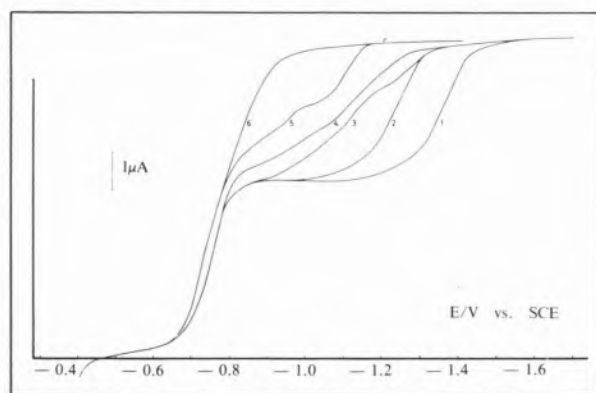


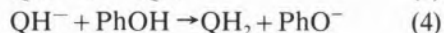
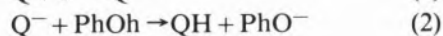
Fig. 4

Efeito da adição de fenol sobre as curvas polarográficas da vitamina K₃ 1,2.10⁻³ M em DMF com perclorato de tetrabuñilamónio 0,1 M. Quantidades de fenol adicionadas: curvas: 1) 0; 2) 2,0.10⁻⁴ M; 3) 7,0.10⁻⁴ M; 4) 1,0.10⁻³ M; 5) 3,0.10⁻³ M; 6) 6,0.10⁻³ M

Há, aqui, duas conclusões que importa salientar. Em primeiro lugar, o facto do potencial de meia onda da primeira onda não variar com a adição de protões, mesmo quando, finalmente, se atinge só uma onda de dois electrões mostra que o potencial de meia onda corresponde só à adição do electrão.

Estudos de polarogramas de corrente alterna indicam que as velocidades de transferência do electrão estão bem acima do valor referido para as ondas polarográficas controladas por difusão [5]. Assim sendo, se as ondas obtidas em meios de grande abundância de protões não têm as características dos processos reversíveis, isso é devido a que a redução reversível de Q a Q⁻ é seguida pela protonação irreversível a QH.

A segunda conclusão diz respeito ao mecanismo da reacção. Ele cabe no esquema proposto por HOLTINK [6] para a benzofenona e seria

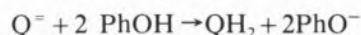


Tal mecanismo põe em evidência o efeito da protonação do radical: supõe que a reacção (3) é mais anódica do que a redução do próprio substrato (reacção 1) e, assim, o radical protonado é reduzido logo que se forma. Por conseguinte, logo que haja protões suficientes para protonar o radical à medida que ele se vai formando, aparece uma só onda de 2 electrões.

A grande eficiência do fenol — neste caso, ácido muito pouco dissociado — como dador de protões, leva a admitir que o agente protonante efectivo é o próprio fenol e não o protão solvatado.

Todavia, o que se observa para pequenas concentrações de fenol (deslocamento anódico da segunda onda sem aumento da primeira) terá de ter outra explicação.

Como não há aumento da altura da primeira onda, não se deve dar a protonação da espécie Q^{•-}, por não haver concentração de fenol suficiente, mas, sim, a do anião dinegativo:



uma vez que a espécie Q⁻ tem uma grande afinidade protónica. Porém, logo que a concentração de fenol na solução atinja valores suficientemente grandes para se dar também a protonação da espécie Q^{•-}, esta

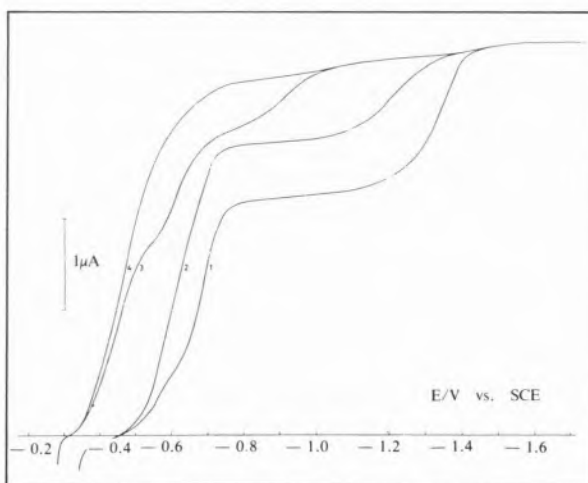


Fig. 5

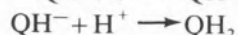
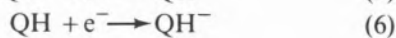
Efeito da adição de ácido benzóico sobre as curvas polarográficas da vitamina K₃ 6,0.10⁻⁴ M em DMF com perclorato de tetrabuñilamónio 0,1 M. Ácido benzóico adicionado: 1) 0; 2) 2,0.10⁻⁴ M; 3) 4,0.10⁻⁴ M; 4) 6,0.10⁻⁴ M

passará a ter lugar e verificar-se-á o crescimento da primeira onda a expensas da segunda.

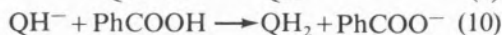
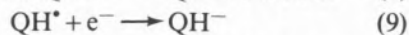
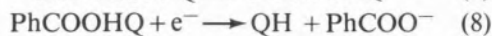
A fim de responder à questão de saber donde provém o termo irreversível numa onda «quase reversível» de dois electrões, fez-se o gráfico do potencial E em função de $\log \left(\frac{i_d - i}{i} \right)$ para a primeira onda de 1 electrão em meio aprótico, tendo-se obtido uma recta cuja inclinação é de 59,0 mV. Portanto a reacção de transferência do electrão é reversível e a «irreversibilidade» provém da reacção de protonação.

A fig. 5 mostra como a adição progressiva de ácido benzóico à solução de vitamina K₃ faz aparecer uma nova onda mais anódica do que a primeira, onda essa que, depois, também cresce a expensas das outras.

O aparecimento desta onda mais anódica levar-nos-ia a supor que, na presença de um dador de protões forte como o ácido benzóico, se daria a sua protonação do substrato. Neste caso a sequência das reacções seria:



a qual daria sempre lugar à existência de duas ondas, correspondentes, respectivamente, às reacções (5) e (6). Como não é isso o que a experiência mostra, temos de admitir que a espécie electroactiva deverá ser não QH⁺, mas um complexo da vitamina K₃ com o ácido benzóico [5], o qual reagiria segundo o esquema



Nestas circunstâncias, o potencial da reacção (8) é mais anódico do que o da reacção (1); daí o aparecimento da nova onda. Por sua vez, o potencial de redução de (9) é mais positivo do que o de (8), pelo

que a espécie QH^{*} formada em (8) reage imediatamente à medida que aparece, provocando o crescimento da primeira a expensas das outras. O referido complexo da vitamina K₃ com o ácido benzóico tem por base o estabelecimento de ligações de hidrogénio, funcionando o ácido benzóico como dador de protões.

Estes estudos continuam para esclarecimento do tipo de complexo formado entre o substrato e os dadores de protões.

Recebido 17. Dezembro. 1979

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. J. PATRIARCHE and J. J. LINGANE, *Anal. Chim. Acta*, **49**, 241 (1970).
- [2] J. C. VIRÉ and G. J. PATRIARCHE, *Analisis*, **6**, 241 (1978).
- [3] D. T. SAWYER, J. L. ROBERTS JR., «Experimental Electrochemistry for Chemists», Wiley, N.Y., 1974.
- [4] P. H. GIVEN and M. E. PEOVER, *Advances in Polarography*, I. S. Langmuir, ed. Pergamon Press, 1961, vol. 3, pág. 951.
- [5] M. E. PEOVER, in A. J. BARD, ed., *Electroanalytical Chemistry*, Dekker, N.Y., 1967, vol. 2, pp. 1-51.
- [6] G. J. HOIJTINK, J. VAN SCHOOTEN, E. DE BOER and W. Y. AALSBERG, *Rec. Trav. Chim.*, **73**, 355 (1954).

SUMMARY

The influence of protons on the reduction of 2-methyl-1,4-naphthoquinone both in aqueous solution and DFM, having phenol and benzoic acid as proton donors, has been studied by polarography and cyclic voltammetry.

The results have been interpreted in terms of fast protonation of the anion an dianion as well as of the formation of complexes based on hydrogen bonding between the substrate and the proton donor.



A REFERENCE ELECTRODE FOR USE IN MOLTEN SODIUM SULPHATE

A reference electrode for electrochemical studies in fused sodium sulphate at 900°C is described. It consists of a mullite capsule conductive to sodium ions, containing a silver electrode immersed in a melt of silver sulphate and sodium sulphate.

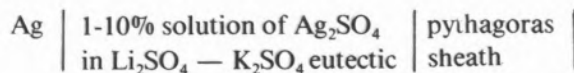
Data are presented on its reproducibility, stability, reversibility and unpolarizability.

1 — INTRODUCTION

A reference electrode is an essential prerequisite for an electrochemical investigation of any metal/metal ion reaction and if measurements of the electrical properties of an electrochemical cell are to be of any value in deducing behaviour at one of the electrodes (the working electrode), the potential difference at the other electrode (the reference electrode) must either be known under all the experimental conditions or, preferably, be known and invariant.

LAITY [1] has published an extensive chapter on molten-salt reference electrodes. The most common type of reference electrode in fused salts is a silver wire in contact with a solution of silver ions of known concentration in the solvent and separated from the bulk melt by a conductive barrier [2].

A paper by DANNER and REY [3] describes a silver-silver sulphate reference electrode system useful to 1300°C. Above the melting point of silver, a liquid silver pool was employed. This electrode was found to be the most satisfactory reference electrode for use in sulphate melts at temperatures up to 1000°C [4-7]. It consists of a silver wire dipped into a solution of silver sulphate in the $\text{Li}_2\text{SO}_4\text{-K}_2\text{SO}_4$ eutectic (m.p. 535°C) in concentration ranging from 1 to 10 mol.% and isolated from the melt by a pythagoras sheath:



The pythagoras porcelain acts as a solid K^+ -ion conducting membrane.

Pythagoras may be replaced by mullite ($2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{SiO}_2$), pyrex or supremax glass at lower temperatures. The mullite sheath is conductive to sodium ions and it was verified that it stood up well to the melt [8, 9].

Pyrex or supremax glass rapidly develop a brown colouration and corresponding reference electrode potentials drift with time [5].

Dissolved silver sulphate may be obtained either through anodic dissolution of a silver wire (which sometimes is difficult because no satisfactory container for the cathode compartment can be found) or by simple dissolution of silver sulphate.

A white precipitate of silver sulphate may be prepared by the addition of Analar sulphuric acid to an aqueous solution of Analar silver nitrate. Addition

of silver ions to the solution by dissolution of silver oxide must be avoided because it decomposes thermally at 340°C. The concentration of Ag_2SO_4 must be large enough to buffer the system but not so large as to cause a significant liquid junction potential.

For measurements over the longer periods of time RAHMEL [7] recommends use of electrodes with more than 1 mol-% Ag_2SO_4 because of their higher potential stability.

The atmosphere inside the reference half-cell may or may not be controlled and maintained in static or dynamic (slow bubbling) conditions. A criterion of the thermodynamically reversible e.m.f. properties of such reference electrodes is the micro-polarization test [10]. The relatively poor performance of these electrodes may be discerned in the local recrystallizations of the silver wire [4] as well as in the decrease of the resistivity of the diaphragm over a period of days.

Table 1
Weight change and visual evidence of attack in Na_2SO_4 immersed ceramics. (3 hr. tests at 900°C, in air)

Type of material	Weight change (mg/sq. cm.) and observed corrosion					
	Sample 1	Repeat Sample 1	Sample 2	Repeat Sample 2	Sample 3	Repeat Sample 3
Pythagoras (sillimanite) (Anderman Ltd.)	-1.86 surface roughened	-0.64 severely cracked	-2.24 surface roughened	-0.28 severely cracked	-1.04 slightly rough	few small fragments
Alsint (sintered alumina 99.7%) (Anderman)	-0.48	-0.64 two large fragments	-0.18	-0.28	-0.22 three large fragments	
Morgan purox alumina	-0.24	-0.24	-0.20		-0.24	
Pythagoras 1800 (Anderman Ltd.)	-0.12	severely cracked	-0.38		severely cracked	severely cracked
Degussit AL 23 alumina	-0.46	-0.40	-0.20	-0.36	-0.24	
Silica (Thermal Syndicate)	-2.66 extremely rough	-3.06 severely dissolved	-3.14 extremely rough			
Mullite (Morgan Ref. Ltd.)	large fragments		-0.30	-0.24	large fragments	large fragments

A reference electrode has been developed in the Nuffield Research Group Laboratories at Imperial College (London) which is similar to that described by DANNER and REY [3], but differs in that the pythagoras capsule used by them is replaced by a mullite capsule conductive to sodium cations. Mullite has relatively poor thermal shock resistance and the capsules fractured if brought from 900°C to room temperature in much less than 1 hour, with Na₂SO₄. Crucible tests showed that mullite is slightly dissolved in molten Na₂SO₄ (see Table 1) but the weight loss decreases strongly with time (as it is shown in Table 2) so that the mullite sheaths are

Table 2

Weight versus time of mullite in molten Na₂SO₄ at 900°C, in air (a mullite fragment was used)

Time (hrs.)	Weight (g)	
	Sample 1	Sample 2
0	1.0658	0.8086
24	1.0637	0.8031
48	1.0634	0.8020
72	1.0632	0.8014
96	1.0631	0.8010

useful, after ageing, as membrane junctions for the reference half-cells. Therefore, the main advantages of the mullite electrode are that it is not so reactive with the molten Na₂SO₄ as the pythagoras electrode, and it is reversible to sodium ions in the melt under study. In common with the Danner electrodes, it also has the advantage that salts in the sheath cannot intermix with those outside the sheath.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — MATERIALS

Triangle impervious *mullite* tubes were obtained from Morgan Refractories Ltd., with the following analyses: silica 36.8%, alumina 58.6%, ferric oxide and titanium dioxide 0.9% each, calcium oxide 0.7%, magnesium oxide 0.1%, sodium oxide

0.38%, and potassium oxide 0.94%. Degussit («AL 23») *alumina* tubes of 99.5+ % purity were obtained from Degussa.

Analar *silver sulphate*, and *sodium sulphate*, were obtained from Hopkin & Williams Ltd.

Silver rods of 99.99% purity were obtained from Metals Research Ltd., with the following analysis: Copper 1 to 6 p.p.m., iron 0 to 2 p.p.m., gold 0 to 2 p.p.m., palladium 0 to 1 p.p.m.; calcium, bismuth, magnesium and sodium less than 1 p.p.m. all. Thermocouple grade *platinum* wire was obtained from Johnson Matthey Ltd.

2.2 — CONSTRUCTION OF ELECTRODES

Fig. 1 shows the electrode sheath which consisted of a mullite tube about 35 cm long, 5 mm diameter, wall thickness 1.5 mm, with one closed end and sealed at the other end to a pyrex tube.

The silver solutions were prepared by adding weighed quantities of dry Ag₂SO₄ to known weights of oven-dried Na₂SO₄ in the required proportion of 0.5 moles of Ag₂SO₄ per kilogram of solvent (purified Na₂SO₄). A mixture high in Ag₂SO₄ is preferred because of its lower melting point and because such mixtures enhance the electrode stability. After thorough mixing, 1.0874 grams of this sulphate mixture (0.1466 g Ag₂SO₄ + 0.9408 g Na₂SO₄) were placed in the electrode compartment which was supported vertically in a clamp (Using a dipstick, it was estimated that the electrode is filled to a depth of about 2 cm with the Ag fused mixture at the working temperature).

The remaining Ag electrode was then placed down the tube into the silver solution, teflon rings being used to locate the inner electrode at a position such that the silver wire did not touch the inner surface of the mullite tube (see fig. 1). This inner part of the electrode was made as follows: A short length of 1 mm Ag wire was spot-welded to a length of 0.3 mm Pt wire and melted by applying a torch flame where the Ag wire touched the Pt, so that the Ag flowed into intimate contact with the Pt wire. This piece was then inserted into an alumina tube (2 mm i.d., 45 cm long) with the Ag-Pt contact to within about 2 cm of the end of the tube.

Afterwards the assembled electrode was heated to

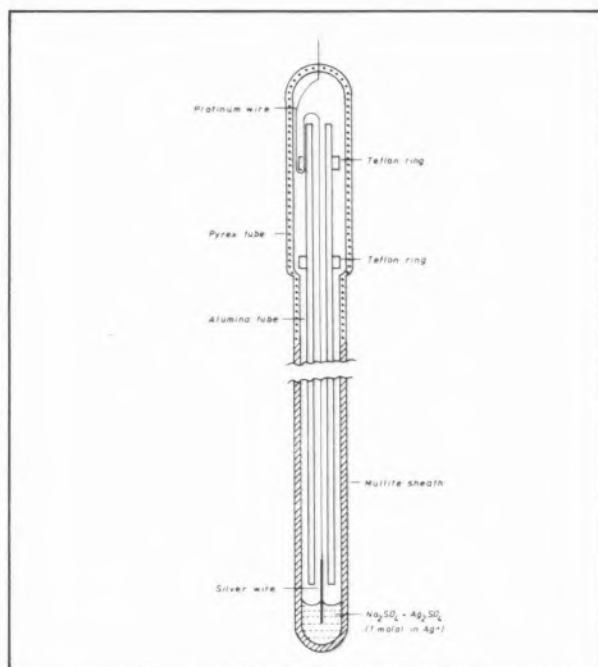


Fig. 1 — Reference electrode

200°C for complete drying of the sulphate mixture, and the Pt wire was pulled off through the open end of the pyrex tube, which then was sealed off while partial evacuating (to 200 mm Hg*) the electrode through it. The main objective of the evacuation was to prevent any oxidation of the silver wire but this procedure was set aside as soon as it was found that substitution of evacuation and sealing for air made no difference to the electrode potential. Sealing is essential to prevent escape of SO_3 from Ag_2SO_4 at 900°C ($P_{\text{SO}_3} = 0.012$ atm).

New ceramic tubes were used for each electrode and the silver wire, also required, had to be machined from the supplied 2 mm diameter rod to fit well the diameter of the alumina tube. The ceramic ware was washed in distilled water and dried in an air oven at 150°C; the Ag wires were cleaned by filing, carefully degreased, rinsed with distilled water and dried.

3 — CHARACTERISTICS OF MULLITE ELECTRODES

A reference electrode must fulfil several requirements. It must be stable, that is its potential for a given temperature remains constant over a long pe-

* Using the relation $P/P^* = T/T^*$, the envelope pressure at 900°C is estimated to be ~ 50 cm Hg.

riod of time. It must be reproducible, so that experiments carried out with standard electrodes prepared at different times can be compared directly. It must be reversible, that is a small current passing through it gives a well-defined electrode potential, which becomes equal but opposite in sign by reversal of the polarizing current. It must be unpolarizable, that is as soon as the current passing through the electrode is switched off its potential returns immediately to equilibrium.

There is interference between these several properties: unpolarizability and reversibility are closely connected, as are the stability and reproducibility. It is not possible to evaluate an electrode overall by means of a specific test; to draw a conclusion the electrode has to be submitted to several complementary tests. Moreover, it is always possible to compare the studied electrode to a reference electrode already existing «as such» in an aqueous medium but similar direct standardizations in molten sulphate media cannot be readily realised. As a result of an analysis of this problem the following experimental procedures were adopted:

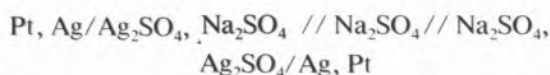
- Comparison of two or more supposed identical electrodes by measuring their potentials for periods of several days in the same bath;
- recording of the current passing through a cell made up of two identical reference electrodes as a function of the applied potential, anodic then cathodic, between the electrodes;
- study of the potential decay curves after short time (up to 2 minutes) polarization treatments of the «working» reference electrode against another electrode of the same construction.

In summary, a Ag/Ag^+ electrode was estimated to be a «reference electrode» if it obeyed the following six criteria:

- the potential difference between two identical electrodes was up to 10 mV and remained constant to ± 2 mV for several days;
- a small voltage excursion around the equilibrium cell potential was fitted by a straight line passing near the origin;

- 3) there was no evidence of hysteresis in the polarization measurements;
- 4) the same test repeated between several sets of two electrodes gave practically the same results;
- 5) to a constant value of current corresponded a stable potential and vice-versa;
- 6) the potential fall after short-circuiting was rapid and the «steady» potential regions were approximately the same for all the polarizing disturbances.

The above criteria were checked in cells of the type:



at the single temperature of 900°C and a silver concentration of 1 molal. Tested electrodes were constructed separately, as described above, and selected at random.

The results of measurements of the emf of the multi-electrodes showed that there are permanent potential differences of 20-40 mV between electrodes which are generally constant to ± 2 mV: the first criterion was then only partially fulfilled.

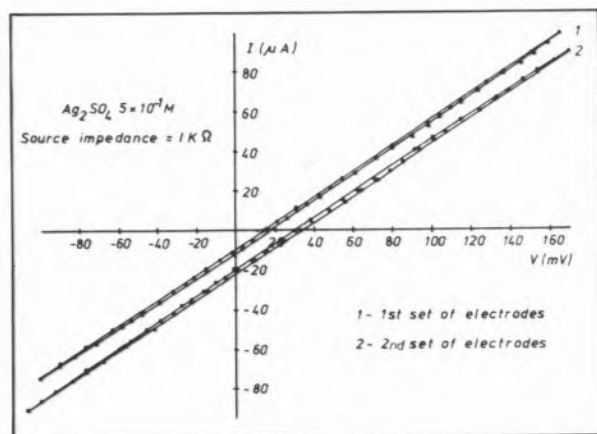


Fig. 2

Polarization tests for electrode reversibility

- increasing potential difference;
- decreasing potential difference.

The cause of this «asymmetry» potential is not well known but it is thought that the extremely small differences between the electrodes (which are rather difficult to avoid) play an important part in such potential differences. To overcome this difficulty it was necessary to relate the «ref. electrode potentials» to a more fundamental electrode, and,

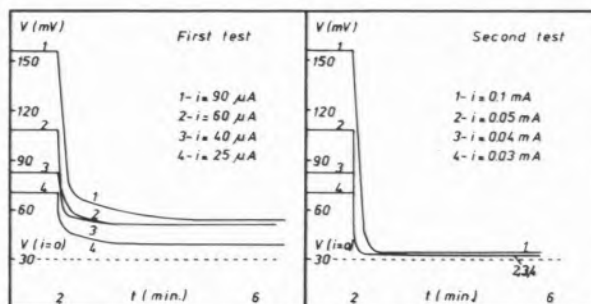


Fig. 3

Potential decay tests for electrode polarizability

an «inert» Au electrode immersed in pure Na_2SO_4 at 900°C, in nitrogen, and anodically polarized by the passage of a current of $5\text{A}/\text{cm}^2$ for 15 minutes, was chosen. Comparisons were carried out by reading the Au potentials with respect to the several reference electrodes which had been aged for 48 hours, the position of the reference electrodes on the chosen scale having therefore been precisely established. Moreover, an «ideal» silver electrode can be defined as the reference electrode whose potential is -160 mV versus the «true» standard gold electrode at 900°C defined above, and the potential values quoted recently by SEQUEIRA and HOCKING [11, 12], are normalised with respect to this Ag^+/Ag electrode.

Criteria 2, 3 and 4 were examined via point-by-point polarization cycles effected by use of an Amel model 551 potentiostat-galvanostat (used as an electrometer *) connected across two reference electrodes with a EKco type N616B precision millivolt source connected through a 100 Mohms resistance box in series with one of the reference electrodes and a Pt counterelectrode. The corresponding current-voltage curves were plotted on a Bryans XY recorder type 26000A4. After each new voltage setting, the current fell to a constant value after a few minutes, and these I-V points defined the reversibility curves. This procedure is illustrated in fig. 2, which relates to tests applied to satisfactory Ag electrodes.

Attention may next be directed to the «polarisation plots» of potential against time which were recorded to check the ability of the electrodes to return to equilibrium after they had been slightly polarized.

* An output socket was added to the potentiostat for using the recorder to read directly its electrometer output.

Fig. 3 shows the results of two of these tests, the first being taken an hour after the sodium sulphate electrolyte, which was allowed to freeze, remelted, and the second, with no intervening operations, taken the next morning. It is apparent that in order to assess high degrees of unpolarizability (that is «instantaneous potential drop» and a «unique potential plateau») these tests must be made several hours after the cell potential is permanently held at equilibrium.

Similar observations were made of a very marked improvement in the reversibility of the electrodes on standing overnight (the small hysteretic behaviour of the electrodes becomes even smaller and the average slope, dI/dV , approaches higher values).

4 — CONCLUSIONS

Several tests have been carried out to check that the sulphate assemblies produced in the way described above behave as «reference electrodes». The results of these tests were satisfactory, but significant asymmetry potentials (of up to 40 mV) were always found, and it was necessary to relate the «ref. electrode potentials» to an «inert» Au electrode.

It was also found that the lifetime of the Ag reference electrodes is longer when they are stored hot by immersion in pure sodium sulphate at 900°C; when they are to be stored cold great care must be taken (very slow cooling) to avoid their cracking on cooling and long times of equilibration with the working electrolytes had to be allowed before re-using.

Another disadvantage of the electrodes is associated with the ageing effect at the mullite junction which makes them unsuitable for precise work. Nevertheless, for working in electrodeposition from molten salts, corrosion by molten salts and in studies of the thermodynamic properties of molten salt systems, where accuracy better than ± 10 mV cannot be expected, the Ag/Ag₂SO₄, Na₂SO₄//Na₂SO₄ electrode can therefore be used with confidence.

Received, 31. December, 1979

ACKNOWLEDGEMENTS

This paper was presented at the 20th Corrosion Science Symposium, September 18-21, 1979, Bath. The author thanks NATO for the Special Research Grant 9-8-02, SRG/1, and facilities provided by Instituto Nacional de Investigação Científica (Linha 6, CECUL, Lisbon). He is also grateful to the Procurement Executive, Ministry of Defence, U. K., for financial support and Dr. D. Inman and Dr. M. G. Hocking of the University of London in whose Laboratory this work was carried out.

REFERENCES

- [1] R. W. LAITY, «Reference Electrodes», p. 542, Eds. D. J. G. Ives and G. J. Janz, Academic Press, New York (1961).
- [2] T. B. REDDY, *Electrochem. Technol.*, **1**, 325 (1963).
- [3] G. DANNER and M. REY, *Electrochim. Acta*, **4**, 274 (1961).
- [4] B. W. BURROWS and G. J. HILLS, *Electrochim. Acta*, **15**, 445 (1970).
- [5] K. E. JOHNSON and H. A. LAITINEN, *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 314 (1963).
- [6] C. H. LIU, *J. Phys. Chem.*, **66**, 164 (1962).
- [7] A. RAHMEI, *Electrochim. Acta*, **15**, 1267 (1970).
- [8] C. T. BROWN, N. S. BORNSTEIN and M. A. DECRESCENTE, «High Temperature Metallic Corrosion of Sulphur», p. 170, Ed. Z. A. Foroulis (Electrochemical Society), New York (1970).
- [9] D. M. WRENCH, Ph. D. Thesis, University of London (1968).
- [10] D. J. G. IVES and G. J. JANZ, «Reference Electrodes», Academic Press, New York (1961).
- [11] C.A.C. SEQUEIRA and M.G. HOCKING, *Electrochim. Acta*, **22**, 1161 (1977).
- [12] C.A.C. SEQUEIRA and M.G. HOCKING, *Electrochim. Acta*, **23**, 381 (1978).

RESUMO

Descreve-se um eléctrodo de referência para ser usado em sulfato de sódio fundido, à temperatura de 900°C. O eléctrodo consta de um fio de prata imerso numa mistura fundida de sulfatos de prata e de sódio, estando este sistema contido numa membrana tubular de mulite, refractário silício-aluminoso que apresenta elevada capacidade de troca de catiões sódio.

Apresentam-se resultados acerca da sua reprodutibilidade, estabilidade, reversibilidade e impolarizabilidade.



STUDIES ON DISSOCIATION CONSTANT OF 3-BROMO-2-HYDROXY-5- -METHYL ACETOPHENONE, ITS OXIME AND HYDRAZONE IN DIOXANE-WATER MIXTURES BY POTENTIOMETRY

The log k_1^H values of 3-bromo-2-hydroxy-5-methylacetophenone, its oxime and hydrazone in dioxane-water mixtures (20-75 (V/V)%) at various ionic strengths (0.01-0.1 M (NaClO₄)) and temperatures (20-40°C) have been determined potentiometrically. The role of solvents and ionic strengths on the dissociation constants has been discussed. The values of change in free energy, enthalpy and entropy have been calculated. The values of pK_m^H (minimum pK_1^H value at $\theta^\circ\text{C}$) have been calculated from Harned's equation. Three empirical equations have been employed to correlate dissociation constants with temperature.

1 — INTRODUCTION

The determination of $\log K_1$ of 2-hydroxyacetophenone, its oxime and other substituted derivatives at various positions in the benzene ring has been the subject of many workers [1-5] in the recent years. In continuation of our earlier studies [5], the pH-metric measurement of the dissociation constants of 3-bromo-2-hydroxy-5-methylacetophenone (BHMA), its oxime (BHMAO) and hydrazone (BHMAH) by Irving and Rossotti's method [6] at different dioxane-water mixtures (ϵ), ionic strengths (μ) and temperatures are reported in this paper. The thermodynamic quantities: free energy change (ΔG), entropy (ΔS) and enthalpy (ΔH) for the compounds are evaluated. The pK_m^H (minimum pK_1^H value, at $\theta^\circ\text{C}$) has been calculated using Harned's equation. The acidity constants of the compounds are correlated with temperature using each of the following three empirical equations:

$$\log K = A + BT + CT^2 \quad (1)$$

$$\log K = A/T + B + CT \quad (2)$$

$$\log K = A/T + B \log T + C \quad (3)$$

Attempts have been made to correlate the variation in the acid strength of these compounds with solvent and ionic strengths properties.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTS AND APPARATUS

BHMA was synthesized by the acetylation of p-cresol with acetyl chloride and then 5-methyl phenyl acetate was treated with anhydrous AlCl_3 (1:3) for three hours at 120°C . The product was treated with dilute HCl and 2-hydroxy-5-methyl acetophenone (m.p. 50°C) was obtained. 2-hydroxy-5-methyl acetophenone was treated with 25% Br_2 solution in glacial acetic acid and kept overnight. The reaction mixture was poured into cold water, a yellow precipitate was obtained which was washed with water to remove excess of bromine, the product (BHMA) was crystallized from ethanol (m.p. 88°C) [7]. The oxime (BHMAO) and hydrazone (BHMAH) were synthesized by usual procedure from BHMA using hydroxylamine hydrochloride and hydrazine hydrochloride respectively in the pre-

sence of anhydrous sodium acetate. The purity of the compounds was checked by elemental analysis and TLC.

Solutions of sodium hydroxide and perchloric acid B.D.H. (AnalaR) were prepared and standardized as usual. Sodium perchlorate (Riedel) was used to maintain the desired ionic strengths. Dioxane was purified as described by VOGEL [8]. An inert atmosphere was maintained by bubbling nitrogen through the solution.

The pH measurements were done with systronic digital pH-meter type 335 (sensitivity 0.01 unit). The pH meter was calibrated at pH 4.00 and 9.18 with aqueous potassium hydrogen phthalate and borax buffers respectively.

The relation between pH-meter reading (B) in different percentage (V/V) dioxane-water mixtures and $[H^+]$ has been shown by VAN UHTRI and HANSEN [9] to be:

$$pH_{\text{corr.}} = -\log [H^+] = B + \log U_H$$

where the value of the correction factor, $\log U_H$ at a given composition of the medium at a fixed temperature can be obtained at any ionic strength from the expression:

$$\log U_H^0 = \log U_H + \log \gamma_{\pm}$$

where γ_{\pm} is the activity coefficient (mean) for the solvent composition and ionic strength for which U_H was determined.

The value of $\log U_H^0$ is reported to be independent of the ionic strength but is a function of temperature and dioxane-water composition. Recently, RAO and MATHUR [10] gave an expression for the temperature dependence of $\log U_H^0$ for dioxane-water mixture.

$$\log U_H = (0.007406)t + 0.828 \quad (4)$$

In the present work the value of $\log U_H$ was calculated from eq. (4) at 20°, 30° and 40°C which turned out to be 0.98, 1.05 and 1.12 respectively.

The value of $\log \gamma_{\pm}$ was determined by interpolation of the plot of $\log 1/\gamma_{\pm}$ vs. mean molality (m_{\pm}) in dioxane-water mixtures at 30°C from the data given by HARNED and OWEN [11] for HCl.

2.2 — PROCEDURE

The experimental procedure of IRVING and ROSSOTTI [6] was used for potentiometric titrations of the following thermostated solutions under nitrogen atmosphere.

- a) 2.0 ml $HClO_4$ (0.05M)
- b) (a) + 5.0 ml ligand (0.01M)

against standard carbonate free sodium hydroxide (0.05 M). The ionic strengths 0.1 M, 0.05 M and 0.01 M were maintained by the addition of appropriate sodium perchlorate solution and keeping the total volume 40.0 ml. Such titrations were carried out in different dioxane-water mixtures.

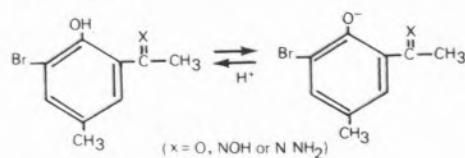
The mixing of dioxane with water is an exothermic reaction accompanied by a decrease in volume and hence it is necessary to correct the nominal volume ($V_{\text{nom.}}$) in the solvent medium employed in this study. The correct volume ($V_{\text{corr.}}$) at any temperature was calculated as RAO and MATHUR [10]

$$V_{\text{corr.}} = V_{\text{nom.}} [0.x d_{H_2O} + (1-0.x) d_{\text{dioxane}}] \frac{1}{d_{\text{mixture}}}$$

where 0.x is the volumetric fraction of water. The data of density of water (d_{H_2O}), dioxane (d_{dioxane}) and mixture (d_{mixture}) given by HARNED and OWEN [11] were used.

2.3 — CALCULATIONS

The ligands behave as acids owing to the presence of a phenolic group. The dissociation of the ligands is shown as below:



Proton-ligand stability constant

The average number of protons (\bar{n}_H) associated with ligand molecule is defined as:

$$\bar{n}_H = \frac{\text{total conc. of proton bound to ligand}}{\text{total conc. of ligand not bound to metal}}$$

To calculate the formation constant, n_H at different pH were calculated using the acid and ligand titra-

tion curves. The formula as by IRVING and ROSSOTTI [6] has been used:

$$\bar{n}_H = y - \frac{(V'' - V')(N^0 + E^0)}{(V^0 + V')T_{CL^0}}$$

where V' , V'' are the volume of alkali in acid and ligand titration to reach the same pH value. V^0 , E^0 and N^0 are the total volume of the titrating mixture, total concentration of the acid and total concentration of the alkali respectively. T_{CL^0} is the total concentration of ligand and y is the number of dissociable protons.

The formation curves were obtained by plotting the graph between \bar{n}_H and pH. The shape of the formation curve is as usual. The value of $\log K_1^H$ was calculated at $\bar{n}_H = 0.5$ and by least square method:

Table 1

$\log K_1^H$ values of the ligands at 30°C in 75% (V/V) dioxane-water mixtures at different ionic strengths (NaClO₄)

Ionic strengths	BHMA		BHMAO		BHMAH	
	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.	Obs.	Calc.
0.10M	11.53	11.47	10.07	10.04	9.81	9.77
0.05M	11.70	11.65	10.25	10.22	9.98	9.95
0.01M	11.92	11.90	10.48	10.47	10.17	10.20
0.00*M	12.10	—	10.67	—	10.40	—

* By Extrapolation to zero ionic strength.

$$\log K_1^H = \text{pH} + \log \frac{\bar{n}_H}{i - \bar{n}_H}$$

The values obtained from these methods were in good agreement. The average values of $\log K_1^H$ are reported at different μ , ϵ and temperature (Table 1, 2 and 3). The standard deviation [6] was found to be 0.030 ± 0.006 .

3 — RESULTS AND DISCUSSION

Alkyl groups are electron-donating in character. Though the effect is quantitatively small, it is responsible for the increase in $\log K_1^H$ value. The methyl group present at 5-position in the benzene ring, destabilizes the phenoxide ion, due to its electron donating inductive effect as well as electron-repelling action

Table 2

$\log K_1^H$ values of the ligands at 30°C and $\mu = 0.1$ M (NaClO₄) in different dioxane-water mixtures

Dioxane (V/V) %	Mole. fra. of dioxane	BHMA	BHMAO	BHMAH
75	0.370	11.53	10.07	9.81
60	0.240	10.85	9.46	9.52
45	0.147	10.17	8.72	8.81
30	0.083	9.92	8.36	—
20	0.050	9.56	8.13	—
0*	0.000	9.35	7.95	8.15

* By Extrapolation to zero mole fraction of dioxane.

Table 3

$\log K_1^H$ and thermodynamic parameters at $\mu = 0.1$ M (NaClO₄), dioxane 75% (V/V) and different temperatures

Temp. (°K)	$\text{p}K_1^H$ (av.)	$\text{p}K_m^H$	θ (°C)	$-\Delta G$ (kcal mol ⁻¹)	$-\Delta H$ (kcal mol ⁻¹) (av.)	ΔS (cal. deg ⁻¹ mol ⁻¹)	$-\Delta H^*$ (kcal mol ⁻¹)
293	11.68			15.68	BHMA	35.90	5.744
303	11.53	10.59	166	16.01	5.167	35.79	5.722
313	11.37			16.31		35.60	5.657
293	10.22			13.72	BHMAO	28.25	5.272
303	10.07	9.93	154	13.98	5.448	28.17	5.217
313	9.96			14.29		28.24	5.118
293	9.88			13.27	BHMAH	29.37	4.761
303	9.81	9.12	141	13.62	5.612	29.57	4.670
313	9.66			13.86		29.38	4.535

* Using Harned's Equation.

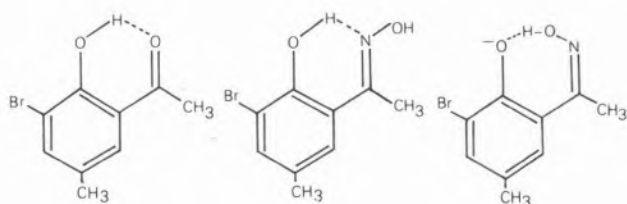
through conjugation effects. It also increase intra-molecular hydrogen bonding between hydrogen of the phenolic OH and oxygen of C=O group. On the other hand the introduction of an electronegative group (-Br) increases the acid strength of the parent compound.

The log K_1^H value 11.85 for 2-hydroxy acetophenone (HA) was obtained in 75% dioxane at 30° C and $\mu = 0.1$ M (NaClO₄) by KAMAI and DATAR [2]. The log K_1^H value for BHMA was found to be 11.53 which is lower than 11.85, that may be due to the introduction of opposite nature groups in benzene ring i.e. -CH₃ and -Br groups at position 5 and 3 respectively.

It is interesting to examine the influence of substitution of an oximino group for a keto oxygen. The value of log K_1^H for BHMAO is less than for BHMA. This may be due to the intramolecular hydrogen bond present in the system as follows:

(i) The O-H...N bond expected to be present in the neutral oxime molecule is weaker than the O-H...O bond of the corresponding BHMA. Consequently the release of the phenolic hydrogen of the oxime is facilitated.

(ii) Another acid strengthening factor may be due to the formation of oxime anion and hydrogen bond form as follows:



When the anion of an acid is stabilized by intramolecular hydrogen bond, there is a marked increase in the dissociation of the acid [13]. Although the hydrogen bonding in the case of oxime anion would be weak due to the unfavourable ring size, but even then such a possibility does not exist in the case of the BHMA. The Same explanation may be given for lower value of log K_1^H for BHMAH.

Therefore the log K_1^H values for BHMAO and BHMAH were found to be lower i.e. 10.07 and 9.81 respectively.

3.1 — EFFECT OF IONIC STRENGTH

The formation curves (\bar{n}_H vs pH) were drawn at different μ . There was no change in the shape of the curves, suggesting that various species coexist in the solution. The interaction of the ions decreases with the increase in the μ of the medium in which the reactions are studied. Hence an increase on μ corresponds to a decrease in log K_1^H value. The data was analysed by Bronsted equation:

$$\log K_1^H = \log K_1^{H^0} + A \cdot \Delta Z^2 \sqrt{\mu}$$

where A is the Debye-Huckel constant, ΔZ^2 is the difference in the square of the charges of product and reactant ions and log $K_1^{H^0}$ is the formation constant at zero ionic strength. The values of log K_1^H were plotted against $\sqrt{\mu}$. It was found that log K_1^H was a linear function of $\sqrt{\mu}$ and can be represented by the equations:

$$\log K_1^H = 12.10 - 2.0 \sqrt{\mu} \quad \text{for BHMA}$$

$$\log K_1^H = 10.67 - 2.0 \sqrt{\mu} \quad \text{for BHMAO}$$

$$\log K_1^H = 10.35 - 2.0 \sqrt{\mu} \quad \text{for BHMAH}$$

The experimental values of log K_1^H and those calculated (from above equations) show good agreement (Table 1).

3.2 — EFFECT OF DIELECTRIC CONSTANT

The degree of dissociation depends on the dielectric constant (ϵ) of the medium. A solvent of low ϵ increase the electrostatic force between the ions and facilitates the formation of molecular species resulting in an increase in log K_1 value [14]. The ϵ decreases with an increase in dioxane percentage [15]. A linear relationship is observed when log K_1^H is plotted against mole fraction of dioxane-water mixture or $1/\epsilon$ up to 45% (V/V) of dioxane. Deviations are observed at high percentage of dioxane. Slight improvement occurs when the activities of water are taken into consideration as suggested by YASUDA [16].

An approximate difference of log K_1^H values in mixed solvents can be obtained from BORN [17] equation:

$$\log {}_s K_1^H = \log {}_w K_1^H + 121.6 \left(\frac{1}{\epsilon} - 0.0128 \right) \left(\frac{1}{r_A} + \frac{1}{r_H} \right) \quad (5)$$

where r_A and r_H represent the radii of the acid anion and proton respectively. $\log_s K^H$ and $\log_w K_1^H$ are the formation constants of the ligands in solvent mixture and water respectively. The value of $r_H = 0.86 \text{ \AA}$ was used [18] and r_A was found to be 0.21, 0.21 and 0.30 \AA for BHMA, BHMAO and BHMAH respectively. These values are very low. That may be due to the (i) approximate nature of the Born equation (ii) solute-solvent interaction and solvent basicity of uncertain magnitude affecting the results.

3.3 — EFFECT OF TEMPERATURE

The ionization constant of a weak acid is a function of temperature and generally it has a maximum value near room temperature. An examination of the data given in Table 3 reveals that $\log K_1^H$ value of the ligands decrease as the temperature is raised.

The thermodynamic parameters free energy change (ΔG), enthalpy (ΔH) and entropy (ΔS) for the ionization of the ligands in 75% (V/V) dioxane-water medium at $\mu = 0.1 \text{ M}$ (NaClO_4) are calculated using usual equations:

$$\Delta G = -2.303 RT \log K$$

$$\Delta H = 2.303 R \frac{T_2 \times T_1}{T_2 - T_1} \log K''/K'$$

$$\Delta S = 2.303 R \log K + \frac{\Delta H}{T}$$

where K'' and K' are the protonation constants at the absolute temperature T_2 and T_1 respectively.

The value of pK_m^H (minimum pK_1 value at $\theta^\circ\text{C}$) was calculated by Harned's equation [19]:

$$pK_1^H - pK_m^H = C(t - \theta)^2$$

$$\text{or } pK_1^H - Ct^2 = -2C\theta t + (pK_m^H + C\theta^2)$$

where $C = \text{constant}$ ($5.0 \times 10^{-5} \text{ degree}^{-2}$)

Thus the plot of $pK_1^H - Ct^2$ vs t should be a straight line with a slope of $-2C\theta$ and intercept ($pK_m^H + C\theta^2$). The value of $pK_1^H - Ct^2$, for these ligands, were plotted against temperature 't' and it was observed that the linear plot is obtained. The value of θ and pK_m^H are reported in Table 3.

The value of ΔH was also calculated by Harned's equation [20]:

$$\Delta H = 2.303 RT^2 (t - \theta) \times 10^{-4}$$

and values are reported in Table 3.

Several empirical equations have been suggested to fit the variation in the acidity constants with temperature [21, 22]. The applicability of the equations (1-3) has been examined in correlating $\log K_1^H$ value of the ligands with temperature. The least square calculations were applied in evaluating the values of the coefficients of these equations. The values are reported in Table 4.

Received 19. July. 1979

Table 4
Acidity coefficients of the ligands

Compound	Equation number	A	B	C
BHMA	1	11.63605	0.0148	- 0.00005
	2	- 1389.3913	27.1164	- 0.0365
	3	- 345.66168	- 13.03	45.00344
BHMAO	1	32.3708	- 0.1342	0.0002
	2	5557.5654	- 22.6946	0.0476
	3	876.80038	- 3.53365	15.94466
BHMAH	1	-23.5806	0.2314	- 0.0004
	2	- 11115.1308	86.5502	- 0.1322
	3	- 2003.1517	- 20.38852	67.01127

ACKNOWLEDGEMENT

One of the authors (SRM) thanks to C.S.I.R., New Delhi, (Índia), for awarding a J.R.F.

REFERENCES

- [1] KABADI, M. B., VENKATACHALAM, K. A., *Curr. Sci.*, **27**, 337 (1958).
- [2] KAMAT, P. V., DATAR, M. G., *J. Ind. Chem. Soc.*, **47**, 409 (1970); **49**, 261 (1972).
- [3] PATEL, M. N., PATEL, R. P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 1891 (1972).
- [4] SESHAGIRI, V., BRAHAMAJI RAO, S., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 353 (1974).
- [5] LAL, K., GUPTA, S. P., *Ind. J. Chem.*, **14A**, 260 (1976); *Rev. Chim. (Romania)*, **27**, 657 (1976).
- [6] IRVING, H., ROSSOTTI, H. S., *J. Chem. Soc.*, 3397 (1953); 2904 (1954).
- [7] MARATHEY, M. G., GORE, K. G., *J. Univ. Poona Sci & Tech.*, **6**, 77 (1954).
- [8] VOGEL, A. I., «A Text Book of Practical Organic Chemistry», Longmans Green & Co., London, 1956, p. 177.
- [9] VAN UITERT, L. G., HAAS, C. G., *J. Amer. Chem. Soc.*, **75**, 451 (1953).
- [10] RAO, U. B., MATHUR, H. B., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **33**, 2919 (1971); *Ind. J. Chem.*, **7**, 1234 (1969).
- [11] HARNED, H. S., OWEN, B. B., «The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions», Reinhold, New York, 1958, p. 717.
- [12] FERGUSON, L. N., «The Modern Structural Theory of Organic Chemistry», Printice Hall, New Delhi, 1969.
- [13] HUNTER, L., «Report of a symposium on the Hydrogen Bond», The Royal Institute of Chemistry, London, 1949, p. 1.
- [14] GIULIO, M., «Electrochemistry, Principles, Practices and Applications», Elsevier, Amsterdam, 1963, p. 80.
- [15] GEMANT, A. J., *J. Chem. Phys.*, **10**, 723 (1942).
- [16] YASUDA, M., *Bull. Chem. Soc.*, Japan, **32**, 429 (1959).
- [17] BORN, M., *Z. Physik*, **1**, 45 (1920).
- [18] SAGER, E. E., ROBINSON, R. A., BATES, R. G., *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **69A**, 263 (1965).
- [19] HARNED, H. S., EMBREE, N. D., *J. Amer. Chem. Soc.*, **56**, 1050 (1934).
- [20] HARNED, H. S., KAZANFIAN, L., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 1912 (1936).
- [21] HARNED, H. S., ROBINSON, R. A., *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 973 (1940).
- [22] IVES, D. J., PRYOR, J. H., *J. Chem. Soc.*, 2104 (1955).

RESUMO

Determinaram-se os valores de pK_a da 3-bromo-2-hidroxi-5-metil-acetofenona e das respectivas oxima e hidrazona em misturas de dioxano e água (20-75% V/V a várias forças iónicas (0,01-0,1 M NaClO₄) e a várias temperaturas (20-40°C) pelo método potenciométrico.

Discute-se a influência dos solventes e das forças iónicas nas constantes de dissociação. Calcularam-se os valores de ΔG , ΔH e ΔS .

Os valores de pK_m^H (valor mínimo do pK_a , a temperatura θ °C foi calculada pela equação de Harned e utilizaram-se 3 equações empíricas para correlacionar as constantes de dissociação com a temperatura.

J. C. G. CALADO, A. R. DIAS

J. A. MARTINHO SIMÕES

Centro de Química Estrutural, Complexo I,
Instituto Superior Técnico,
Av. Rovisco Pais,
1000 Lisboa, Portugal

M. A. V. RIBEIRO DA SILVA

Centro de Investigação em Química
Faculdade de Ciências do Porto,
Porto — PORTUGAL



METAL-HYDROGEN AND METAL-IODINE BOND-ENTHALPY CONTRIBUTIONS IN $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{L}_2]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}; \text{L} = \text{H}, \text{I}$)^{*}

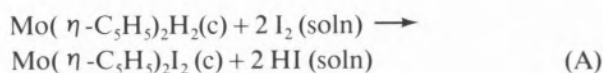
Reaction-solution calorimetric measurements of reactions of $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2(c)]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) with I_2 in toluene, led to bond-enthalpy contributions $\bar{D}(\text{Mo-I}) = 206.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\bar{D}(\text{W-I}) = 268.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

^{*} Presented in part at I Conferência Internacional de Disolucion de No-Electrolitos, Santiago de Compostela, October 1971.

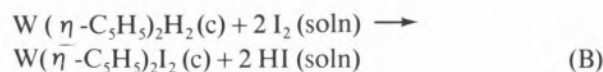
1 — INTRODUCTION

The knowledge of metal-ligand bond-enthalpy contributions, $\bar{D}(\text{M-L})$, in compounds of the type $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{L}'\text{L}'']$ (where M is a transition metal atom and L', L'' can be hydrogen, halogen, aryl, alkyl, etc.) plays a very important role in the prediction and understanding of the chemical reactivities of those compounds. Data such as electronegativities and stretching frequencies are sometimes of little use when trying to explain patterns of reactivity. Our project has thus been initiated with the main purpose of determining the above mentioned bond-enthalpy data, using a reaction-solution calorimetry technique.

In previous articles [1, 2] we reported $\bar{D}(\text{M-CH}_3)$ and $\bar{D}(\text{M-H})$ values in the systems $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ and $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) respectively. We now wish to describe the results obtained for the reactions



and



from which $\bar{D}(\text{Mo-I})$ and $\bar{D}(\text{W-I})$ values were derived.

2 — EXPERIMENTAL

The enthalpies of reactions (A) and (B) were measured in a reaction-solution calorimeter very similar to the one already described in the literature [3]. This consists of a transparent glass Dewar vessel of approximately 150 cm³ capacity submerged in a thermostatic water bath whose temperature is maintained at $25.000 \pm 0.001^\circ\text{C}$ by a Tronac PTC 40 Precision Temperature Controller. The temperature changes inside the reaction vessel are recorded to 10^{-4} K at fixed intervals of 10 s by a Hewlett-Packard quartz thermometer (HP 2804 A) and printer (HP 5150 A). The quartz thermometer probe fits tightly in a glass tube filled with silicone oil to improve the thermal conductivity. Constant stirring is obtained by using a SPN precision

agitator connected to a small two-blade glass stirrer inside the calorimeter. The calibrations are made electrically for each experiment with a low temperature coefficient resistance of *ca.* 47 Ω , placed inside a glass tube filled with silicone oil. The power comes from a Delta Elektronika E 030-3 power supply. The voltage across the heater is measured with a Dana 5000 Digital Voltmeter and the current is determined from the voltage decrease across a 1 Ω Guildline standard resistance. To select and control the times required for the calibrations a timer-counter with an accuracy of ± 0.01 s was used.

The $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) samples were sealed under pure nitrogen in thin spheric glass ampoules which were broken in the solution by compression between two glass rings. Before each run and to ensure an inert atmosphere in the calorimeter, pure nitrogen was bubbled through the solution for 45 min.

The heat of the solution of iodine in the solvent (toluene) was determined in an LKB 8700 Reaction and Solution Precision Calorimeter.

The compounds $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) were prepared as described by Green et al. [4] and resublimed. Their purity was checked by IR spectroscopy. B.D.H. 'AnalaR' toluene was dried by refluxing over sodium and distilled before each experiment. B.D.H. 'AnalaR' iodine was used with no further treatment.

Reactions (A) and (B) were adapted from the standard preparation procedure for $[M(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$) [5] and their final state was demonstrated by volumetric analysis of the HI formed.

4 — RESULTS AND DISCUSSION*

The measured enthalpies of reactions (A) and (B) are shown in Tables 1 and 2 respectively. The value obtained for the heat of solution of I_2 in toluene was $15.92 + 0.16$ (mean of six runs). The heat of solution of HI in toluene was calculated from its solubility data [6] as -29.6 ± 2.3 . These values, together with $\Delta H_f^\circ [\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2, \text{c}] = 210.3 \pm 5.8$ [2], $\Delta H_f^\circ [\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2, \text{c}] = 214.8 \pm 5.0$ [2] and $\Delta H_f^\circ (\text{HI}, \text{g}) = 26.359 + 0.004$ [7] led to $\Delta H_f^\circ [\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2, \text{c}] = 69.8 + 7.7$ and $\Delta H_f^\circ [\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2, \text{c}] = 57.8 + 7.4$. Finally, the mean bond-enthalpy

$\Delta H_f^\circ [\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2, \text{c}] = 57.8 + 7.4$. Finally, the mean bond-enthalpy

Table 1
Reaction of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2(\text{c})]$ with I_2 in toluene

$[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ mass/g	I_2 mass/g	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$-H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.31433	0.77505	250.56	1.0059	182.95
0.24560	0.61922	245.00	0.7773	176.91
0.25206	0.62547	245.65	0.8040	178.77
0.19340	0.48864	245.54	0.6148	178.08
0.22580	0.55407	241.18	0.7271	177.18
mean $\Delta H =$				$-178.8 + 2.2$

ϵ = calibration constant; ΔT = measured temperature difference.

Table 2
Reaction of $[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2(\text{c})]$ with I_2 in toluene

$[\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ mass/g	I_2 mass/g	$\epsilon / \text{JK}^{-1}$	$\Delta T / \text{K}$	$-H / \text{kJ mol}^{-1}$
0.22724	0.44576	247.69	0.5779	199.10
0.22019	0.38170	247.68	0.5468	194.41
0.21366	0.37432	248.71	0.5294	194.79
0.21762	0.38250	250.64	0.5433	197.76
0.24545	0.42811	250.29	0.5907	190.36
mean $\Delta H =$				$-195.3 + 3.0$

ϵ = calibration constant; ΔT = measured temperature difference.

contribution differences $\bar{D}(\text{Mo-H}) - \bar{D}(\text{Mo-I}) = 44.9 + 3.5$ and $\bar{D}(\text{W-H}) - \bar{D}(\text{W-I}) = 36.9 + 3.6$ were derived, taking into account the experimental values mentioned, as well as $\Delta H_f^\circ (\text{H}, \text{g}) = 217.986 + 0.004$, [7], $\Delta H_f^\circ (\text{I}, \text{g}) = 106.763 \pm 0.013$ [7], $\Delta H_s^\circ [\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2] - \Delta H_s^\circ [\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2] = 7.9 \pm 4.7$ [8], $\Delta H_s^\circ [\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{I}_2] - \Delta H_s^\circ [\text{W}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2] = 8.4 + 4.7$ [8], and the given value for $\Delta H_f^\circ (\text{HI}, \text{g})$.

Taking $\bar{D}(\text{Mo-H})$ and $\bar{D}(\text{W-H})$ previously obtained [2] we arrive at $\bar{D}(\text{Mo-I}) = 206.5$ and $\bar{D}(\text{W-I}) = 268.3$. Both disagree noticeably with early values reported in the literature [8] (226.4 and 238.5 respectively). These latter values were calculated from combustion calorimetry experiments which does not seem to be the best technique for this type of compounds, since they are usually unstable to oxidation and the final state of their combustion is not easily determined.

* All values in kJ mol^{-1} .

The $\bar{D}(\text{Mo-I})$ and $\bar{D}(\text{W-I})$ derived by us are credible on at least one basis: $\bar{D}(\text{W-I}) - \bar{D}(\text{Mo-I}) = 61.8$ is of the same order of magnitude of $\bar{D}(\text{W-L}) - \bar{D}(\text{Mo-L})$ obtained or assumed for $\text{L} = \text{H}$ [2], CH_3 [1], Cl [8] and Br [9], while Tel'noi's difference is about 12 [8].

The set of values so far derived is not enough to establish an overall view of M-L bond-enthalpy contributions in $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2 \text{L}'\text{L}'']$ compounds. However, it has already provided routes for possible explanation of their reactivity [10].

Received 31. December. 1979.

AKNOWLEDGEMENTS

This work was partially supported by Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica, under contract number 22.78.66.

We thank S.A.I.D. of Complexo I for bulding the timer-counter used in this work.

REFERENCES

- [1] J. C. G. CALADO, A. R. DIAS, J. A. MARTINHO SIMÕES, and M. A. V. RIBEIRO DA SILVA, *J. C. S. Chem. Comm.*, 737(1978).
- [2] J. C. G. CALADO, A. R. DIAS, J. A. MARTINHO SIMÕES, and M. A. V. RIBEIRO DA SILVA, *J. Organometal. Chem.*, **174**, 77 (1979).
- [3] G. PILCHER, K. J. CAVELL, C. D. GARNER, and S. PARKES, *J. C. S. Dalton*, 1311 (1978).
- [4] M. L. H. GREEN and P. J. KNOWLES, *J. C. S. Perkin I*, 989 (1973).
- [5] R. L. COOPER, M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc. (A)*, 1155 (1967).
- [6] W. GERRARD, «Solubility of Gases and Liquids», Plenum Press, N. Y. 1976, p. 128.
- [7] J. D. COX, CATCH Tables, School of Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton, 1972.
- [8] V. I. Tel'noi and I. B. Rabinovich, *Usp. Khim.*, **46**, 1337 (1977).
- [9] J. C. G. CALADO, A. R. DIAS, J. A. MARTINHO SIMÕES, unpublished results.
- [10] S. M. B. COSTA, A. R. DIAS and F. J. S. PINA, *J. Organometal. Chem.*, **175**, 193 (1979).

RESUMO

Medidas calorimétricas das reações de $[\text{M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2 \text{H}_2 (c)]$ ($\text{M} = \text{Mo}, \text{W}$) com I_2 , em tolueno, conduziram aos valores de energias de ligação $\bar{D}(\text{Mo-I}) = 206.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\bar{D}(\text{W-I}) = 268.3 \text{ kJ mol}^{-1}$.

ARMANDO J.L. POMBEIRO*

Complexo Interdisciplinar,
Instituto Superior Técnico
Lisboa — Portugal

RAYMOND L. RICHARDS

Unit of Nitrogen Fixation,
The University of Sussex
Brighton BN1 9QR,
England



STUDIES ON THE REACTIVITY OF CARBYNE COMPLEXES OF TUNGSTEN AND MOLYBDENUM

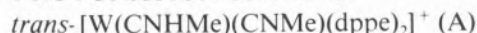
Solid carbyne complexes $[W(CNRMe)(CNMe)(dppe)_2]^+$ ($R = H, Me$) (also in solution for $R = Me$) undergo protonation reactions at the isonitrile nitrogen yielding products formulated as bridging carbyne complexes $[\{W(CNRMe)(dppe)_2\}_2(\mu-CNMe)_2]^{2+}$ which undergo deprotonation and cleavage by their solvents. Deprotonation occurs in basic solvents yielding the parent species but in trifluoroacetic acid the carbyne ligand $CNMe_2$ undergoes protonation at nitrogen leading to the formation of $trans-[W(CNHMe)_2(CNHMe)(dppe)_2]^{3+}$. Dealkylation of the carbyne ligand $CNMe_2$ in $trans-[Mo(CNMe)_2(CNMe)(dppe)_2]^+$ resulted from reaction with $LiMe$ yielding the parent bisisonitrile complex.

1 — INTRODUCTION

Isonitriles are susceptible to undergo electrophilic attack when ligating the strong π -donor d^6 metal centre " $M(dppe)_2$ " ($M = Mo, W$) and the formation of aminocarbyne complexes $trans-[M(CNRMe)(CNMe)(dppe)_2]$ [(A), $R = H$; (B), $R = Me, Et$] has been reported from the primary step of N protonation ($R = H$) [1] or from N alkylation ($R = Me, Et$) [2] of $trans-[M(CNMe)_2(dppe)_2]$.

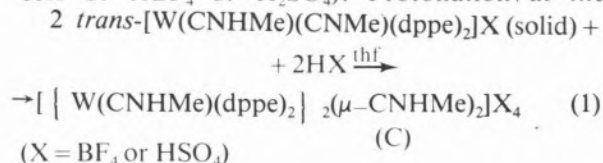
Complexes (A) and (B) are unstable in solution, an irreversible proton transfer from the carbyne to the metal occurring in the former, and a $trans$ - to cis -isomerisation in the latter. Immediate and rapid acid addition to a solution of (A) yields the dicarbene complex [1, 3] $trans-[M(CNHMe)_2(dppe)_2]^{2+}$ which is stable in solution and whose reactions have been reported in a previous paper [3]. The present study concerns the reactivity of the solid [(A), $M = W$] and its dialkylaminocarbyne analogues (B).

2 — PROTONATION OF SOLID



In an attempt to study the reactivity of a complex with a carbyne ligand, we have investigated the reactions of acid with (A) (which is unstable in solution as mentioned above) in the solid state.

Under these conditions, complexes (C) of a different type to those previously reported, [1-3] are formed from addition of acid to a suspension of (A) in thf (equation 1). They also precipitate from a concentrated thf solution of $trans-[W(CNMe)_2(dppe)_2]$ upon dropwise acid addition (between 1.5 and a fourfold molar excess of HBF_4 or H_2SO_4). Protonation at the



unreacted isocyanide appears to have occurred since there is no $\nu (C \equiv N)$ stretching band in the product whereas a new band at *ca.* 1620 cm^{-1} has appeared. A strong absorption at 3220 cm^{-1} also appears (when using HBF_4) which may be assigned to a N-H stretching band (Table 1). Microanalyses agree with a diprotonated species. However, these species are

Table 1
Dimeric bridging carbyne complexes $\left\{ \left[W(CNRMe)(dppe)_2 \right]_2 (\mu - CNHMe)_2 \right\} X_4$

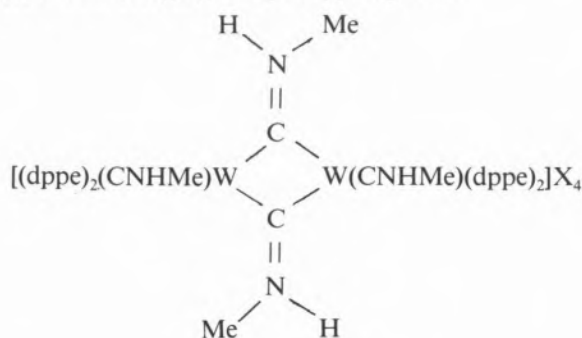
	R	X	Colour	$\Lambda_M^{(a)}$	M.p. ^(b) (°C)	yield (%)	Infrared ^(c)			Analysis ^(d)		
							$\nu(NH)$	$\nu(C=N)$	\times	C	H	N
(C1)	H	BF ₄	yellow	322	143-65	80	3220s	1620ms 1557s	1060vs	54.7(54.3)	4.8(4.7)	2.3(2.3)
(C2)	H	HSO ₄ ^(e)	yellow	290	98dec	80	(f)	1624s 1565s	1245s 1169s 1153s 1065s	52.3(52.4)	4.6(4.7)	2.3(2.2)
(D1)	Me	BF ₄	yellow	320	108dec	98	3200ms,br	1624m 1563s	1060vs	54.3(54.7)	4.8(4.7)	2.2(2.2)
(D2)	Me	FSO ₃ ^(g)	yellow	264	113dec	98	(h)	1624m 1566s	1295s } $\nu_{asym}(SO_3)^{(i)}$ 1268s } 1070ms } $\nu_{sym}(SO_3)$ 590sh } $\nu_{asym}(SO_3)^{(i)}$ 585m }	48.8(48.8)	4.3(4.1)	2.0(2.0)
(D3)	Et	BF ₄ ⁽ⁱ⁾	yellow	354	152dec	71	3210m,br	1618m 1558s	1065vs	50.0(52.4)	4.5(4.6)	2.1(2.1)

(a) Molar conductivity ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$) in $ca\ 10^{-3} \text{ M}$ nitrobenzene solution. Half of the reported values for monomeric species (from bridge split in solution). (b) In sealed evacuated tubes. (c) Nujol Mull.

(d) Calculated values in parentheses. (e) Contains 1/2 H₂SO₄, hydrogen bonded. (f) Strong and very broad from $ca. 3250 \text{ cm}^{-1}$ to lower wavenumbers until buried under Nujol [$\nu(NH...O)$]. (g) Each monomeric unit contains one HFSO₃, hydrogen bonded.

(h) Very broad from $ca. 3400 \text{ cm}^{-1}$ to lower wavenumbers [$\nu(NH...O)$] until obscured by Nujol bands. (i) Splitting due to hydrogen bonding. (j) One CH₂Cl₂ of crystallisation for each monomeric unit.

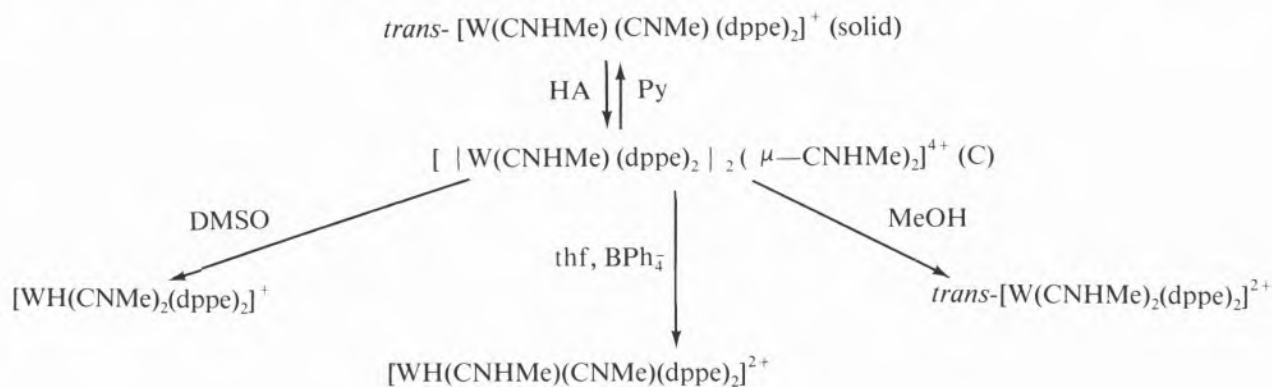
very poorly soluble in common organic solvents such as CH₂Cl₂ and MeOH, in which all the carbyne and carbene complexes described [1, 3] previously are very soluble. Moreover, they are very unstable (*vide infra*) in the basic solvents in which they are soluble (e.g., pyridine, acetone, DMSO). This behaviour contrasts with the dicarbene complexes which can be prepared in solvents as basic as pyridine. These compounds (C) have a different formulation and a possible structure which is consistent with the available data (but which could only be unambiguously assigned by X-rays) is the dimer shown below with bridging carbyne type ligands:



Such bridging moieties $\mu - CNHR$, also formed upon protonation at ligating isonitrile, are known to occur in other systems, namely $[Cp_2Fe_2(CO)_2 (\mu - CNHR)_2]^{2+}$ and $[Cp_2Fe_2(CO)_2 (\mu - CO) (\mu - CNHR)]^+$ (with R = Me, Et, CH₂ Ph), and the $\nu(C=N)$ stretching bands which appears at $ca. 1600 \text{ cm}^{-1}$ are comparable to those of our complexes (Table 1) [4].

The product from the H₂SO₄ reaction shows a $\nu(NH)$ i.r. band which is broader and shifted to a lower value than that of the analogous complex from the HBF₄ reaction and of the parent monocarbonyl complex *trans*-[W(CNHMe)(CNMe)(dppe)](HSO₄). Moreover, this parent species has three bands at 1242s, 1166s and 1065s cm^{-1} [assigned to $\nu(SO)$ of uncoordinated HSO₄(C_{3v} symmetry): ν_{3a} (A₁), ν_{3b} (E) and ν_1 (A₁), respectively] [5], but the degeneracy of the mode giving the band at 1166 cm^{-1} appears to be removed in the product since it is replaced by two bands at 1169 and 1153 cm^{-1} , whereas the other two remain nearly unchanged at 1245 and 1065 cm^{-1} . These facts may be explained by hydrogen bonding between N-H and HSO₄⁻. This is also in

agreement with microanalytical data which show the presence of an excess of 0.5 H₂SO₄ per molecule. The dppe absorptions of the dimeric complexes also show some alterations relative to the parent monocarbonyne complex, *e.g.*, in the 800-900 cm⁻¹ region, in agreement with an alteration of the dppe conformation. The proposed dimeric species are deprotonated by pyridine leading to the parent monocarbonyne complex and by DMSO giving the hydride species. When the anion is exchanged for BPh₄ they go into solution (thf) giving the hydrido-carbyne complexes. In methanol the dicarbene complex, [W(CNHMe)₂(dppe)₂]²⁺, is formed. Hence solution studies on those species are precluded. These reactions are summarized in Scheme 1.



Scheme 1.

Preparation and reactivity of dimeric bridging alkylaminocarbyne complexes of W

3 — REACTIVITY OF DIALKYLAMINOCARBYNE COMPLEXES [M(CNRMe)(CNMe)(dppe)₂]⁺ (B)

Addition of HBF₄ (or HFSO₃) (7 equivalent acid excess) to a suspension of *trans*-[W(CNMe₂)(CNMe)(dppe)₂]FSO₃ in thf (or in C₆H₆, respectively) or to a solution of *cis*-[W(CNEtMe)(CNMe)(dppe)₂]BF₄ in CH₂Cl₂, resulted in the suspension changing colour from green to yellow or in the precipitation of a yellow species, respectively. The i.r. spectra of the complexes formed show the disappearance of ν(C≡N) and the appearance of a new ν(C=N) at *ca.* 1620 cm⁻¹ and of a band at wavenumbers ≳ 3200 cm⁻¹ which may be assigned to ν(NH). Hence protonation at N of the MeNC appears to have occurred. However, in contrast to monomeric carbonyne complexes, these products are

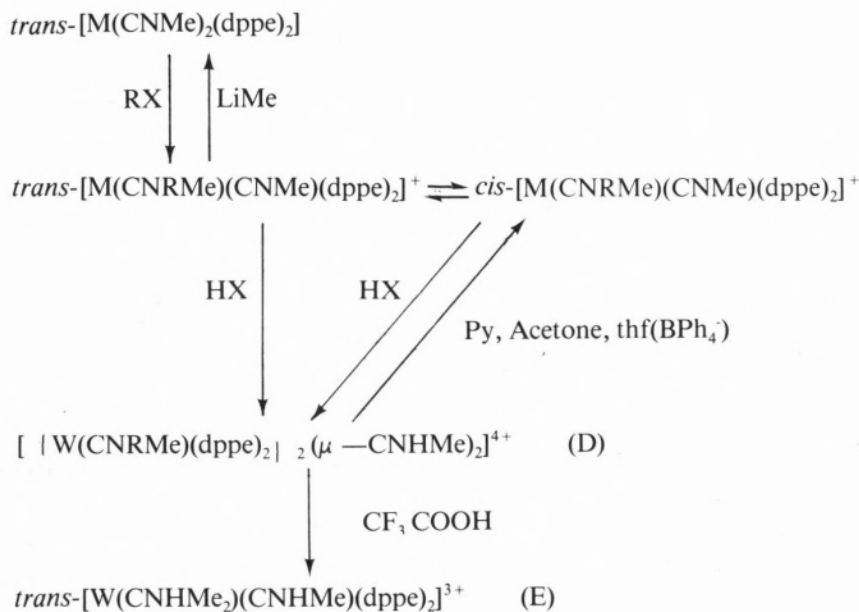
only soluble in basic solvents (pyridine, acetone, DMSO) where deprotonation occurs. This close similarity of properties with complexes (C) leads us to formulate these products as the analogous of (C) [[W(CNRMe)(dppe)₂]₂(μ-CNMe)₂]₂X₄ (R = Me, Et) (D) (Table 1). In pyridine or in acetone solution the complexes are easily deprotonated by the basic solvent yielding the parent red complex *cis*-[W(CNRMe)(CNMe)(dppe)₂]X. The same thing happens when the complexes go into thf solution upon anion substitution by BPh₄⁻. However, in trifluoroacetic acid (TFA) further protonation occurs and the ¹H n.m.r. spectrum of the product for (R = Me) is consistent with the formulation *trans*-[W(CNHMe₂)(CNHMe)(dppe)₂]³⁺ (E) (Table

2). The *trans*- configuration has been assigned on the basis of the absence of the two triplets of the *ortho*-phenyl protons in the ¹H n.m.r. spectrum. Microanalytical and i.r. data for (E), isolated from TFA solution, indicate the inclusion of hydrogen-bonded acid. There appears to be a similar inclusion in complex (D2) of Table 1 because the degeneracy of the infrared E modes (1285vs and 585ms) of FSO₃⁻ is removed by a decrease of its C_{3v} symmetry leading to small splittings of these modes (27 cm⁻¹ and *ca.* 5 cm⁻¹, respectively). This constitutes a minor alteration when compared to other complexes with well characterised coordinated FSO₃ [6].

The aforementioned reactions clearly show the nucleophilicity of the dialkylaminocarbyne complexes towards protonating agents. Their susceptibility to undergo nucleophilic attack was tested by treating a

suspension of *trans*-[Mo(CNMe)₂(CNMe)(dppe)₂] FSO₃ with LiMe in ether. The reaction resulted in dealkylation leading to the parent complex.

The abovementioned reactions are summarized in scheme 2.



Scheme 2
Reactivity of dialkylaminocarbyne complexes
of W and Mo

Table 2
Collected data on
trans-[W(CNHMe)₂(CNHMe)(dppe)₂](CF₃COO)₃ (E)^(a)

		¹ H n.m.r. ^(d)	τ	Integration	Assignment
Colour	violet		1.9-3.2m	40(40)	dppe aromatic
Yield	87%		4.1-4.5m, br ^(e)	2(2)	CNHMe ₂ + CNHMe
ΔM	218 ^(b)		6.7-7.5m, br	12(12)	dppe methylene
I.r.(Nujol mull)	ν(NH) [ν(ND)] ^(c) = 3390m(2510), 3142wm(2320)		7.18d ^{(f),(g)}		CNHMe
	ν(C=N) = 1650s		8.70d ^{(g),(h)}	6(6)	CNHMe ₂
	CF ₃ COO absorptions = 1793s, 1763s (COO), 1120-1160vs, br (CF ₃ COO)				
Analyses	C, 50.3(50.8);H, 4.2(3.9);N, 1.8(1.8).				

(a) Contains 2CF₃COOH, hydrogen bonded. (b) In ca. 10⁻³ M nitrobenzene solution (Ω⁻¹ cm² mol⁻¹). (c) With a very broad and strong-absorption from ca. 3300 cm⁻¹ to lower wavenumbers until obscured by Nujol [ν(N-H...O)] and/or [ν(OH...O)].

(d) TFA solution of complex (D). τ values relative to internal TMS, ±0.01. (e) Disappears upon D₂O addition. (f) ³J = 3.5 ± 0.5 Hz. (g) Collapses into a sharp singlet upon D₂O addition. (h) ³J = 5.0 ± 0.5 Hz.

4 — FINAL REMARKS

Whereas different types of species (hydride, hydride-carbyne, dicarbene and possible bridging carbyne complexes) are derived by acid treatment of molybdenum and tungsten mixed isonitrile-amino-methylcarbyne (CNHMe) complexes, under the same conditions the more stable analogous dialkylaminocarbyne species $[M(CNRMe)(CNMe)(dppe)_2]^+$ (R = alkyl) only reproduce the formation of the possible bridging carbyne complexes. Steric factors (opposing the alkyl migration from the carbyne ligand CNRMe to the metal) and a greater affinity of nitrogen for the proton than for the carbocation conceivably play a role in the difference between the observed behaviour. Nevertheless, the electron rich character of the $CNMe_2$ carbyne ligand parallels that previously observed [3] for CNHMe and the carbyne group $CNHMe_2$ is formed by protonic attack at nitrogen of the former.

5 — EXPERIMENTAL

All the reactions were carried out under dinitrogen; thf, methanol and pyridine were dried and freshly distilled, under dinitrogen, from sodium benzophenone ketyl, magnesium methoxide and calcium hydride, respectively. The complexes *trans*- $[M(CNR)_2(dppe)_2]$ [7], (A) [1] and (B) [2] were prepared by published methods and the other reagents used as purchased. Infrared spectra were recorded on a Perkin Elmer 577 and n.m.r. spectra on a Jeol PS100 spectrometer. Conductivities were obtained by using a Portland Electronics P310 conductivity bridge and uncorrected melting points measured in a Electrothermal melting point apparatus.

5.1 — PREPARATION OF POSSIBLE DIMERIC BRIDGING CARBYNE COMPLEXES (C)

e.g., *bis*(μ -methylaminocarbyne)-*bis*(methylaminocarbyne)tetrakis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] ditungsten tetrakis(tetrafluoroborate)

Fluoroboric acid (0.602 g of a freshly prepared solution obtained by 1:11 dilution of $Et_2OH^+BF_4^-$ in thf; 0.395 mmol acid) was added dropwise to a solu-

tion of *trans*- $[W(CNMe)_2(dppe)_2]$ (0.105g, 0.0988 mmol) in thf (10 cm³). The solution colour initially darkened probably due to the formation of the monocarbene complex *trans*- $[W(CNHMe)(CNMe)(dppe)_2]BF_4$ which may be isolated from the solution by a similar reaction with H_2SO_4 (*vide infra*), but a yellow suspension began to appear, near the end of the addition, whose amount increased during a few minutes. After about 0.5h the suspension of the complex formulated as $[|W(CNHMe)(dppe)_2|_2(\mu-CNHMe)_2](BF_4)_4$ was separated from the solution by filtration and was washed with thf, then dried (0.098g, 80% yield).

A similar product (with HSO_4^- instead of BF_4^-) is obtained from thf solution in similar yield, by replacement of HBf_4 by H_2SO_4 | from two- to four-fold molar excess relative to *trans*- $[W(CNMe)_2(dppe)_2]$ using the above procedure.

However, during the initial dropwise acid addition, the green monocarbene *trans*- $[W(CNHMe)(CNMe)(dppe)_2]HSO_4$ precipitates out of the solution since it is less soluble than its BF_4 analogue. The colour of this suspension changes to yellow during further addition of acid, giving the proposed dimeric bridging carbyne species.

5.2 — REACTIONS OF COMPLEXES (C)

5.2.1. WITH BASIC SOLVENTS

Dissolution of $[|W(CNHMe)(dppe)_2|_2(\mu-CNHMe)_2]X_4$ (X = BF_4 , HSO_4) (0.10g; 0.040 mmol) in pyridine (15 cm³) or in dimethylsulphoxide (15 cm³) followed by addition of benzene and concentration resulted in the precipitation of green *trans*- $[W(CNHMe)(CNMe)(dppe)_2]X$ (X = BF_4 ; 0.050g, 0.043 mmol, 54% yield. X = HSO_4 ; 0.060g, 0.052 mmol, 64% yield) or yellow $[WH(CNMe)_2(dppe)_2]X$ (X = BF_4 ; 0.055g, 0.048 mmol, 60% yield) respectively.

trans- $[W(CNHMe)(CNMe)(dppe)_2]X$ (X = BF_4 ;

5.2.2 — WITH METHANOL

Concentration of the solution, which resulted from MeOH (20 cm³) addition to $[|W(CNHMe)(dppe)_2|_2(\mu-CNHMe)_2](BF_4)_4$ (0.15g, 0.061 mmol) followed by addition of ether led to the precipitation of pink *trans*- $[W(CNHMe)_2(dppe)_2](BF_4)_2$ (0.082g, 0.067 mmol, 55% yield).

5.2.3 — WITH THF/NaBPh₄

NaBPh₄ (0.10g) was added to a thf (25 cm³) suspension of [W(CNHMe)(dppe)]₂(μ—CNHMe)₂(BF₄)₄ (0.13g, 0.053 mmol). The solid went into solution and [WH(CNHMe)(CNMe)(dppe)]₂(BPh₄)₂ (0.082g, 0.048 mmol, 35% yield) precipitated upon concentration.

5.3 — DEALKYLATION OF *trans*-[M(CNMe)₂(CNMe)(dppe)] BF₄ BY METHYL LITHIUM

Methyl lithium (4 cm³ of a 2.3 M solution in ether; 9.2 mmol MeLi) was added to a suspension of *trans*-[M(CNMe)₂(CNMe)(dppe)]₂(BF₄) (M = Mo; 0.10g, 0.093 mmol; M = W; 0.13g, 0.11 mmol) in ether (15 cm³). After stirring overnight the colour of the suspension was reddish and the solid *trans*-[M(CNMe)₂(dppe)]₂ was separated, washed with ether, water, acetone and dried (M = Mo; 0.054g, 0.055 mmol, 60% yield; M = W; 0.077g, 0.073 mmol; 65% yield).

5.4 — REACTIONS OF DIALKYLAMINOCARBYNE COMPLEXES WITH ACIDS
PREPARATION OF POSSIBLE DIMERIC BRIDGED CARBYNE SPECIES (D)

5.4.1 — PREPARATION OF POSSIBLE BIS(μ—METHYLAMINOCARBYNE) BIS(DIMETHYLAMINOCARBYNE) TETRAKIS[1,2-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)ETHANE]DITUNGSTEN TETRAKIS(FLUOROBORATE OR FLUOROSULPHONATE)

Fluoroboric acid or fluorosulphonic acid (0.70 mmol, *i.e.*, 0.0969 or 0.0405 cm³ respectively) was added to a suspension of green *trans*-[W(CNMe)₂(CNMe)(dppe)]₂ BF₄ (0.276g, 0.237 mmol) in thf (30 cm³) or in C₆H₆ (15 cm³), respectively. The suspension colour immediately changed from green to yellow and after 0.5h the suspension was separated from the solution by filtration and washed by the solvent, giving the species formulated as [W(CNMe)₂(dppe)]₂(μ—CNHMe)₂X₄ (X = BF₄; 0.291g, 98% yield. X = FSO₃ with one hydrogen-bonded HFSO₃ per monomeric unit; 0.319g, 98% yield).

5.4.2 — PREPARATION OF BIS(μ—METHYLAMINOCARBYNE) BIS(ETHYLMETHYLAMINOCARBYNE) TETRAKIS[1,2-BIS(DIPHENYLPHOSPHINO)ETHANE]DITUNGSTEN TETRAKIS(TETRAFLUOROBORATE)

Fluoroboric acid (0.030 cm³, 0.217 mmol) was added dropwise to a red solution of *cis*-[W(CNEtMe)(CNMe)(dppe)]₂ BF₄ (0.300 g, 0.255 mmol) in CH₂Cl₂ (10 cm³). Near the end of the addition, the solution colour faded and a yellow suspension of complex formulated as [W(CNEtMe)(dppe)]₂(μ—CNHMe)₂(BF₄)₄·2CH₂Cl₂ formed as fine needle crystals. It was separated from the solution by filtration and washed by ether (0.229 g, 71% yield).

5.5 — REACTIONS OF COMPLEXES (D)

5.5.1 — DEPROTONATION REACTIONS

Dissolution of [W(CNMe)₂(dppe)]₂(μ—CNHMe)₂X₄ (X = BF₄, FSO₃) (0.15 g, 0.060 mmol) in pyridine (20 cm³), acetone (20 cm³) or thf (20 cm³) (upon addition of NaBPh₄, 0.10 g) resulted in reddish solutions from which red *cis*-[W(CNMe)₂(CNMe)(dppe)]₂X (X = BF₄; *ca.* 40-60 mg, *ca.* 30-40% yield. X = FSO₃; *ca.* 60-100 mg, *ca.* 40-70% yield) was obtained upon concentration and addition of benzene to pyridine and of ether to acetone or thf.

5.5.2 — REACTION WITH TRIFLUOROACETIC ACID

Preparation, of *trans*-(methylaminocarbyne)(dimethylammoniumcarbyne)bis[1,2-bis(diphenylphosphino)ethane] tungsten tris(trifluoroacetate)

Addition of [W(CNMe)₂(dppe)]₂(μ—CNHMe)₂(BF₄)₄ (0.15 g, 0.060 mmol) to TFA (5 cm³) afforded a violet solution from which the violet solid *trans*-[W(CNHMe)₂(CNHMe)(dppe)]₂(CF₃COO)₃ (E) was isolated upon concentration (0.15 g, 0.091 mmol, 76% yield).

ACKNOWLEDGMENTS

We thank the Instituto Nacional de Investigação Científica for the award of a grant (to A.J.L.P.) and Mr. and Mrs. Olney (University of Sussex) for the microanalysis.

Received 23.November.1979

REFERENCES

- [1] J. CHATT, A. J. L. POMBEIRO and R. L. RICHARDS, *J. C. S. (ton)*, submitted for publication; J. CHATT, A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS, G. H. D. ROYSTON, K. W. MUIR and WALKER, *J. C. S. Chem. Comm.*, 1975, 708; A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS e J. CHATT, Primeiro Encontro Nacional de Química, Resumo das Comunicações, 4.10.2, Lisboa, Janeiro 1978.
- [2] J. CHATT, A. J. L. POMBEIRO and R. L. RICHARDS, *I. Organometallic Chem.*, accepted for publication.
- [3] A. J. L. POMBEIRO and R. L. RICHARDS, *Transition Metal Chemistry*, accepted for publication.
- [4] S. WILLIS and A. R. MANNING, *J. Organometallic Chem.*, **97**, C49, (1975).
- [5] F. A. COTTON and G. WILKINSON, «Advanced Inorganic Chemistry», 3rd Ed., John Wiley Interscience, 1972, p. 642.
- [6] C. EABORN, N. FARRELL, J. L. MURPHY and A. PIDCOCK, *J. C. S. (Dalton)*, 58 (1976) and references therein.
- [7] J. CHATT, C. M. ELSON, A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS and G. H. D. ROYSTON, *J. C. S. (Dalton)*, 165 (1978).

RESUMO

Os complexos carbínicos $[W(CNRMe)(CNMe)(dppe)_2]^+$ ($R=H, Me$) no estado sólido (também em solução quando $R=Me$) são susceptíveis de sofrer ataque protónico no átomo de azoto isonitrílico com formação de produtos formulados como complexos carbínicos em ponte $[\{ W(CNRMe)(dppe)_2 \}]_2 (\mu -CNHMe)_2^{4+}$, os quais sofrem, em solução, desprotonação e quebra da ponte.

A abstracção protónica ocorre em solventes básicos conduzindo à formação dos complexos progenitores, mas em ácido trifluoroacético o ligando carbínico $CNMe_2$ sofre protonação no átomo de azoto com formação de $trans-[W(CNHMe)_2(CNMe)(dppe)_2]^{3+}$.

Na reacção de $trans-[Mo(CNMe)_2(CNMe)(dppe)_2]^+$ com $LiMe$ resulta a desalquilação do ligando carbínico com formação do complexo progenitor bisisonitrílico.

CÉSAR A. NUNES VIANA
M. IRENE L. T. CALADO

CENTRO DE ESTUDOS DE ELECTROQUIMICA E CIENTÍFICA
DA UNIVERSIDADE DE LISBOA (I.N.I.C.)
— FACULDADE DE CIÊNCIAS DE LISBOA

INSTITUTO DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA BENTO DA ROCHA CABRAL
C. Bento da Rocha Cabral, 14
1200 Lisboa



TEMPERATURE AND PRESSURE EFFECTS ON THE RATE CONSTANTS OF THE METHANOLYSIS OF 2-CHLORO-2-METHYLPROPANE AND 3-CHLORO-3-ETHYLPENTANE

Temperature and pressure effects on the kinetics of 2-chloro-2-methylpropane and 3-chloro-3-ethylpentane methanolysis are studied.

To the obtained results, the equation $\ln k = \frac{A}{T} + B \ln T + C$

is applied and a positive (ΔH^\ddagger , T) variation over the temperature interval studied is observed for both systems. The resulting positive ΔCp^\ddagger values are interpreted in mechanistic terms resulting from methanol structural variations.

To complement and clarify, studies of pressure effects on the rate constants at 25°C are done, and the volumes of activation are obtained using the following equation

$$\ln k = a + bp + cp^2$$

1 — INTRODUCTION

The ionogenic dissociation of *tert*-butylchloride (2-chloro-2-methylpropane) in methanol is now considered as resulting from a charge development increasing from the initial to the transition state to a final ionic pair structure [1]. A S_N1 , or most probably $S_N2(1)$, mechanism has been generally ascribed to this reaction [2]. A large and negative volume of activation obtained by one of us some years ago [3] seems to show that the mechanism is a consequence of a large solvation increase when the transition state is formed.

In this paper, pressure and temperature effects on the solvolysis of two different *tertiary* alkyl chlorides in methanol are comparatively studied.

2 — EXPERIMENTAL

Having in account the overall reaction mechanism $tert\text{-Alk Cl} + \text{MeOH} \rightarrow tert\text{-Alk-O-Me} + \text{HCl}$, an earlier described [3, 4] conductimetric technique was found to be suitable to kinetic experiments. A Wayne-Kerr B-331 auto-balanced bridge connected to a Tekelec Ta 355 digital voltmeter was used to determine conductance-time variation due to the increasing of hydrochloric acid concentration in solution. Flask Krauss type electrolytic cells, already described by one of us [5] were used for one atmosphere experiments. Under pressure, cells with a rod and ring system for the electrodes of bright platinum were used (Fig. 2), once it was demonstrated that cell constants are virtually independent of compressive strains up to 3000 atm [5]; mercury was used as the pressure transmitting fluid and as a mean of isolating the solution from the oil the thermostat similarly to the simple procedure described by several authors [6, 7]. The high pressure system is schematically shown in fig. 1 and it was essentially described by VIANA [8] and GONÇALVES [6]. An oil of very high electrical resistivity and low viscosity was used as thermostatic fluid, and the temperature was accurate to $\pm 0.01^\circ\text{C}$. A Hewlett-Packard calculator connected to a 9862 A plotter was programmed to obtain the different activation parameters and to determine the equation coefficients and rate constants by the «time-lag» method [9]. Statistical analysis was done using the REGPK: *** (Time-Sharing) program.

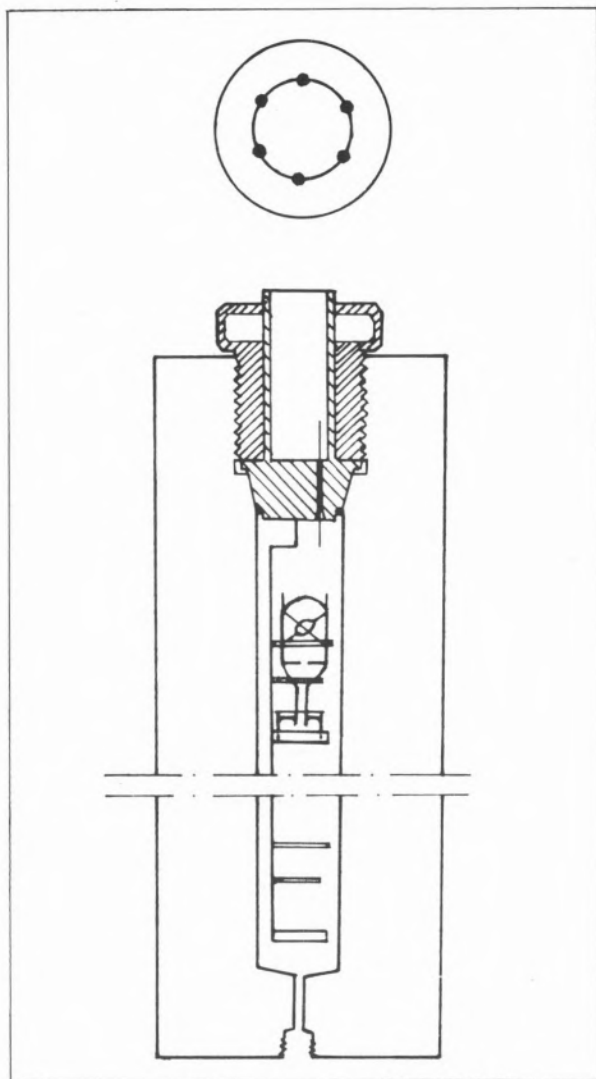


Fig. 1
Pressure vessel

Methanol pro analysi (Merck 6012, maximum water content 0.01%) further dried on molecular sieve (BDH 54003-3 A), was used.

Tert-butylchloride was purified as described by MOELWYN-HUGHES [10] and was tested by gas chromatography.

3-chloro-3-ethylpentane was prepared from pure 3-ethyl-3-pentanol (Fluka 04640) by the Brown's method [11]. The obtained product was distilled twice under reduced pressure and dried. Identification and purification tests were done by NMR spectroscopy, gas chromatography and refractometry.

Prior solutions preparation, solvent was in flask inside the thermostatic bath; after the wished temperature was reached, solvent was passed to a volumetric flask, as well as substructure, in proportions to

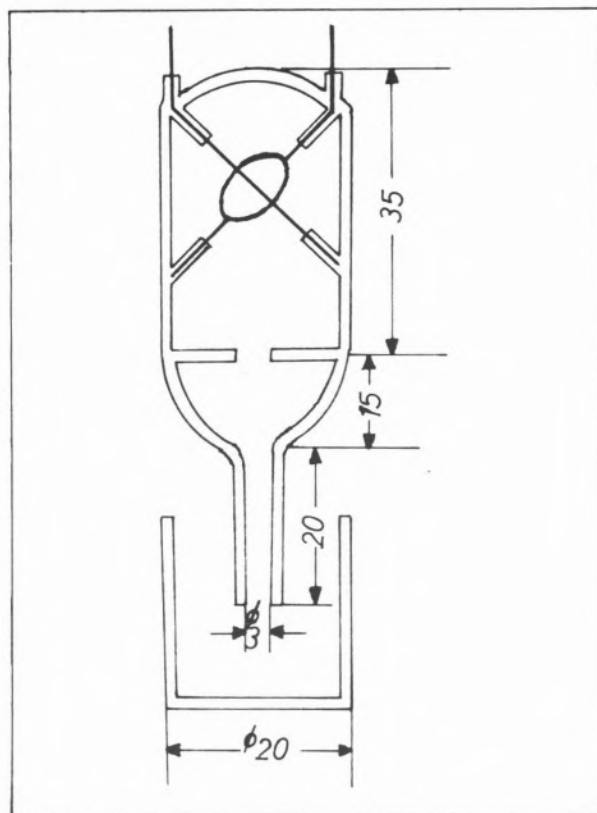


Fig. 2
Conductivity cell (high pressure)

make 0.01 M solutions. After being vigorously shaken, they were poured into the electrolytic cells which already were in the thermostatic bath and, in a few minutes later, conductance readings could start being done.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

Determination of rate constants was based on time-lag method [9]. The results always reveal first order rate constants, the linear plots having correlation coefficients from 0.9995 to 0.9999 proving good internal consistency. Four to six experiments were performed at each temperature, the mean deviations being always less than 0.6%.

The analysis of $(\ln k, T)$ variations was based on the equation [12]

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \ln T + C \quad (2)$$

from which A, B and C were calculated and they are presented in Table 1:

	A	B	C
$(\text{CH}_3)_3\text{C Cl}$	8683.5	68.125	- 431.05
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{C Cl}$	- 5545.8	18.334	- 97.683

These coefficients are related with different activation functions, namely:

$$\Delta H_p^\ddagger = R[(B - 1)T - A] \quad (3)$$

$$\Delta S_p^\ddagger = R[\ln \frac{h}{k} + B + C - 1 + \ln T(B - 1)] \quad (4)$$

$$\Delta C_p^\ddagger = R(B - 1) \quad (5)$$

where R is the gas constant, h is the Planck constant and k is the Boltzman constant.

The use of equation (2) implies a (ΔH_p^\ddagger , T) linear variation which was observed using ΔH^\ddagger values graphically determined [13]. In Tables 3 and 4, observed and calculated k values are presented for comparison, as well as the resulting activation func-

tions. Figs. 3, 4 and 5 illustrate the variation of this functions with temperature.

The quadratic equation [14]

$$\ln k = a + bp + cp^2 \quad (6)$$

where

$$\Delta V^\ddagger = - RT(b + 2cp) \quad (7)$$

was found to be satisfactorily applied to the analysis of ($\ln k$, p) variations. The resulting coefficients obtained from the experimental rate constants are presented in Table 2.

Observed and calculated k values at different pressures are presented in Tables 5 and 6 as well as the resulting volumes of activation. Figs. 6 and 7 illustrate the variation of these functions with pressure. At same temperature and pressure, higher rate constants of 3-chloro-3-ethylpentane in methanol in relation to 2-chloro-2-methylpropane methanolysis are

Table 2

	a	b	c
(CH ₃) ₃ CCl	- 13.744	8.5628 × 10 ⁻⁴	- 1.0018 × 10 ⁻⁷
(C ₂ H ₅) ₃ CCl	- 11.744	8.0698 × 10 ⁻⁴	- 1.0092 × 10 ⁻⁷

Table 3
(CH₃)₃CCl

T (K)	lnk (obs.)	lnk (calc.)	ΔH_p^\ddagger (kcal. mol ⁻¹)	ΔS_p^\ddagger (cal. mol ⁻¹ . K ⁻¹)	ΔC_p^\ddagger (cal. mol ⁻¹ . K ⁻¹)
288.15	- 15.085	- 15.091	21.1	- 15.1	133
293.15	- 14.462	- 14.433	21.8	- 12.7	133
298.15	- 13.729	- 13.778	22.5	- 10.4	133
303.15	- 13.158	- 13.128	23.2	- 8.1	133
308.15	- 12.473	- 12.475	23.9	- 5.9	133
313.15	- 11.825	- 11.828	24.6	- 3.7	133

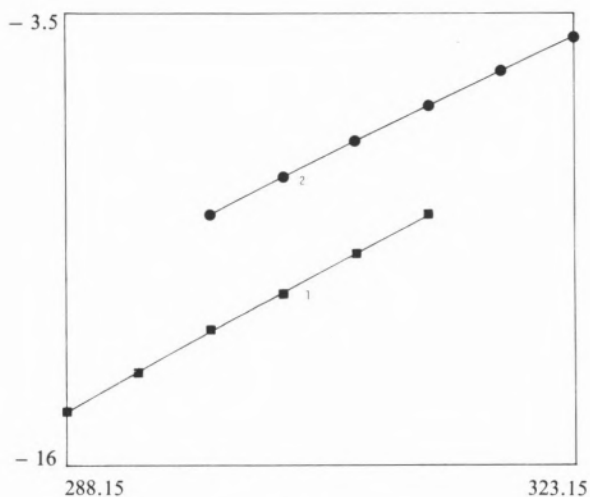


Fig. 3

lnk vs. T(K)
1 - (CH₃)₃CCl
2 - (C₂H₅)₃CCl
p = 1 bar

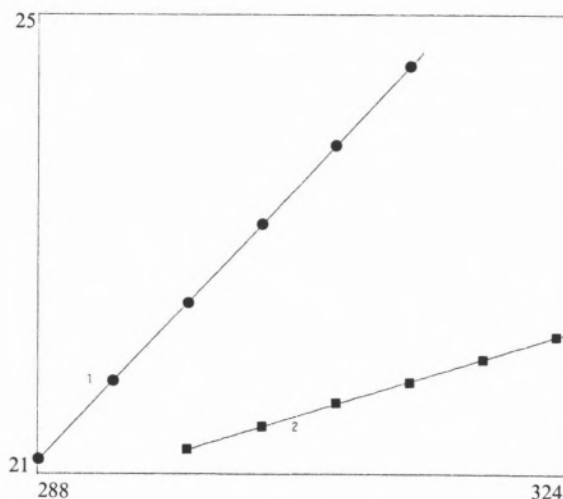


Fig. 4

ΔH^\ddagger (kcal mol⁻¹) vs. T(K)
1 - (CH₃)₃CCl
2 - (C₂H₅)₃CCl
p = 1 bar

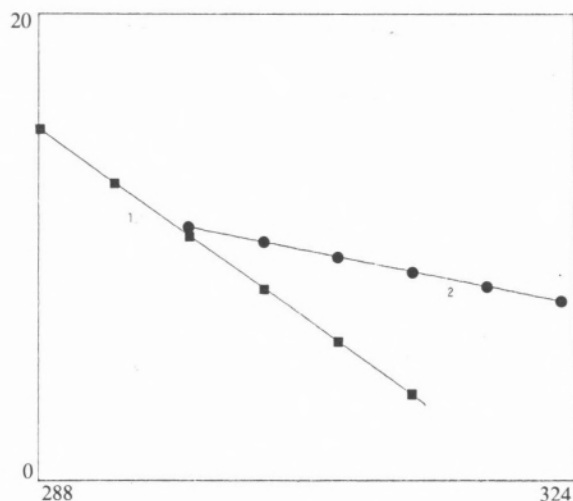


Fig. 5

$-\Delta S^\ddagger$ (cal mol⁻¹ K⁻¹) vs. T (K)
 1 - (CH₃)₃ C Cl
 2 - (C₂H₅)₃ C Cl p = 1 bar

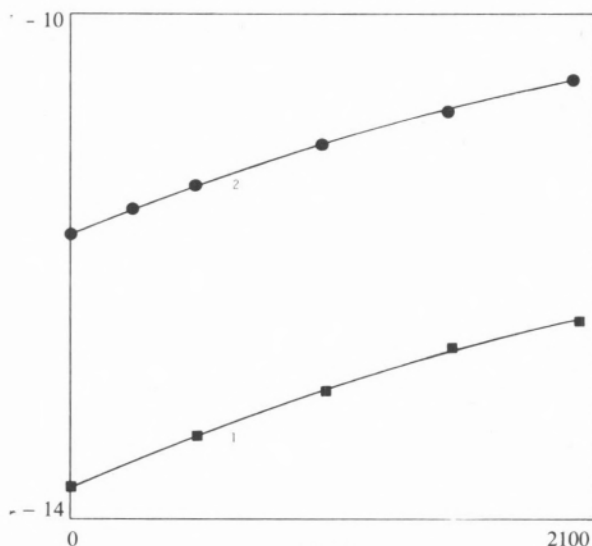


Fig. 6

lnk. vs. p (bar)
 1 - (CH₃)₃ C Cl
 2 - (C₂H₅)₃ C Cl T = 25°C

Table 4
 (C₂H₅)₃ C Cl

T (K)	lnk (obs.)	lnk (calc.)	ΔH_p^\ddagger (kcal. mole ⁻¹)	ΔS_p^\ddagger (cal. mole ⁻¹ K ⁻¹)	ΔC_p^\ddagger (cal. mole ⁻¹ K ⁻¹)
298.15	- 11.832	- 11.824	21.2	- 10.8	34
303.15	- 11.194	- 11.213	21.4	- 10.2	34
308.15	- 10.616	- 10.616	21.6	- 9.5	34
313.15	- 10.058	- 10.033	21.8	- 8.9	34
318.15	- 9.449	- 9.465	22.0	- 8.3	34
323.15	- 8.910	- 8.909	22.2	- 7.6	34

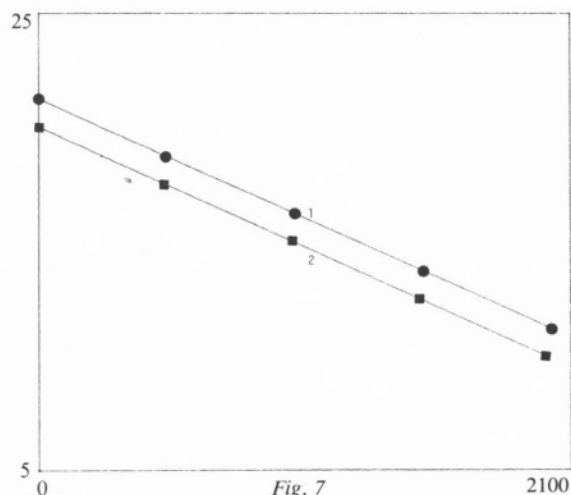


Fig. 7

$-\Delta V^\ddagger$ (cm³ mol⁻¹) vs. p (bar)
 1 - (C H₃)₃ C Cl
 2 - (C₂H₅)₃ C Cl T = 25°C

Table 5
 (CH₃)₃ C Cl

p (bar)	lnk (obs.)	lnk (calc.)	V (cm ³ . mol ⁻¹)
1	- 13.738	- 13.743	- 21.2
506	- 13.339	- 13.336	- 18.7
1013	- 13.000	- 12.979	- 16.2
1520	- 12.643	- 12.674	- 13.7
2026	- 12.432	- 12.420	- 11.2

$$\Delta V_{p=0}^\ddagger = - 21.2 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

always observed as certainly a consequence of the larger inductive effect of the cationic part of the first compound which determines a higher ionic character of C-Cl bound. However, large and nega-

Table 6
(C₂H₅)₃CCl

<i>p</i> (bar)	<i>lnk</i> (obs.)	<i>lnk</i> (calc.)	ΔV^\ddagger (cm ³ . mol ⁻¹)
1	- 11.753	- 11.743	- 20.0
250	- 11.539	- 11.548	- 18.8
500	- 11.362	- 11.365	- 17.5
1000	- 11.028	- 11.038	- 15.0
1500	- 10.782	- 10.760	- 12.5
2000	- 10.524	- 10.533	- 10.0

$$\Delta V_{p=0}^\ddagger = - 20.0 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$$

tive volumes of activation are always obtained which seems to confirm a S_N1 ionogenic dissociative mechanism for both systems.

Nevertheless a ΔH_p^\ddagger increasing with temperature is observed for both systems and it means a positive ΔC_p^\ddagger . Such result appears to be in contradiction with ΔV^\ddagger values since $\Delta C_p^\ddagger > 0$ is apparently incompatible with a large charge development on the substructure molecule and so with a solvation increasing when the activated complex is formed. Having in account these results, a deeper analysis on the meaning of ΔC_p^\ddagger is required. Similarly to which is usual with volume of activation [15] a decomposition of ΔC_p^\ddagger in its intra and inter-molecular components can be tried, as follows:

$$\Delta C_p^\ddagger = \Delta_1 C_p^\ddagger + \Delta_2 C_p^\ddagger \quad (8)$$

(intra- (Solvent)
-molecular)

Assuming a S_N1 mechanism, $\Delta_1 C_p^\ddagger$ must be negative and, so, $\Delta_2 C_p^\ddagger$ will be even more positive than ΔC_p^\ddagger . Assuming VIANA and REIS [16] $\Delta_2 V^\ddagger$ model to $\Delta_2 C_p^\ddagger$, it is obtained

$$\Delta_2 C_p^\ddagger = - n(C_p^{\text{liq.}} - C_p^{\text{solvat}}) \quad (9)$$

where *n* is the difference of solvation degree between the initial and the transition state, $C_p^{\text{liq.}}$ is the heat capacity of pure solvent, and C_p^{solvat} is the heat capacity of solvent around the activated complex. A similar structure to the solid state is often assumed to the solvent molecules in the first solvation sphere. However, under the mechanistic hypothesis we are developing, *n* must be positive. So, according to equation (9):

$$C_p^{\text{liq.}} < C_p^{\text{solvat}}$$

Considering the (*C_p*, *T*) variation [17] (fig. 8), the following relation

$$C_p^{\text{liq.}} > C_p^{\text{solvat}}$$

must be observed. If this is so, the solvating solvent molecules have not a similar structure to solid state. A possible and probable explanation has to be

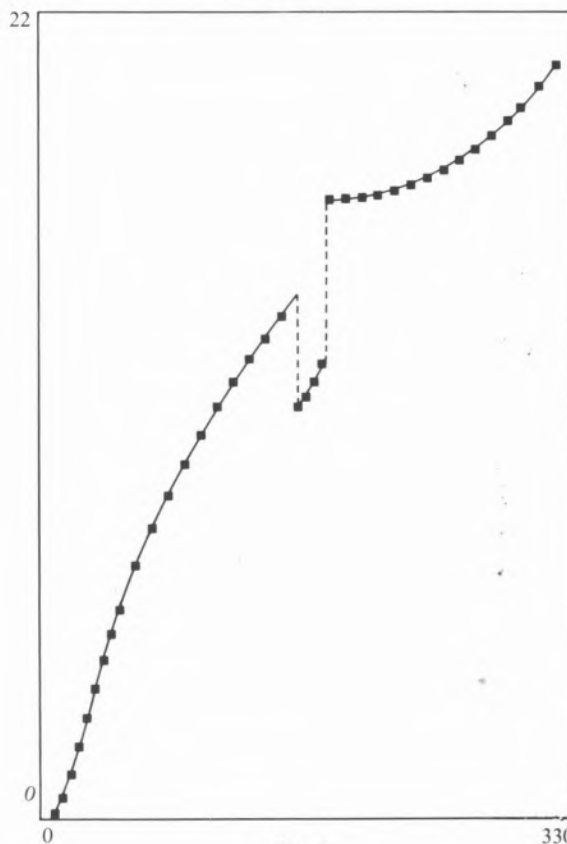


Fig. 8

Methanol: Cp (cal. mol⁻¹ K⁻¹) vs. T (K)

found on the substructure molecules be more voluminous than the existing holes in the solvent structure. Being so, a work has to be done by those molecules against solvent structure and a lot of hydrogen bonding will be destroyed. As a consequence of it, a less structured solvent has to be formed around the reacting molecules before solvation becomes possible. That solvent structure will of course be similar to the one corresponding to higher temperatures. So, on account of that work, solvent molecules become more free and so they can more easily solvate the activated complex. Only then, they can be reorganized to a structure eventually similar to the solid state.

Received 27. Abril. 1979

REFERENCES

- [1] WINSTEIN, S., CLIPPINGER, E., FAINBERG, A. H., HECK, R. and ROBINSON, G. C., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 328 (1956); ABRAHAM, M. H., *J. Chem. Soc., Perkin II*, 1343 (1972); HARRIS, J. M., *Prog. Phys. Org. Chem.*, **11**, 89 (1974).
- [2] HUGHES, E. D. and INGOLD, C. K., *J. Chem. Soc.*, 244 (1935); HYNE, J. B. and ROBERTSON, R. E., *Can. J. Chem.*, **34**, 863 (1956); LAIDLER, K. J., *Suomen Kemisti-lehti*, **A33**, 44(1960).
- [3] HILLS, G. J. and VIANA, C. A. N., in «Hydrogen-Bonded Solvent Systems», ed. by A. K. Covington and P. Jones, 261 (1968).
- [4] VIANA, C. A. N., ALBUQUERQUE, L. M. P. C., and MONTENEGRO, M. I. M. A., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 242 (1971); VIANA, C. A. N., GONÇALVES, R. M. C. and CAMPOS, M. V. C., *J. Chem. Soc., Farad. Trans. I*, 1541 (1976).
- [5] VIANA, C. A. N., «Ph. D. Thesis», Southampton, 1966.
- [6] GONÇALVES, R. M. C., «Doctoremment Thesis», Lisbon, 1978.
- [7] DAVID, H. G. and HAMANN, S. D., *Trans. Far. Soc.*, **50**, 1188 (1954); BRUMMER, S. B. and HILLS, G. J., *Trans. Far. Soc.*, **57**, 1823 (1961); BARREIRA, F. C., «D. I. C. Thesis», London, 1963; HOWARD, B. «Ph. D. Thesis», London, 1963.
- [8] VIANA, C. A. N., *Rev. Fac. Ciências Univ. Lisboa*, 2.^a série, **B**, **11**, 5 (1967-1968).
- [9] SWINBOURNE, E. S., *J. Chem. Soc.*, 2371 (1960).
- [10] MOELWYN-HUGHES, *J. Chem. Soc.*, 1517 (1961).
- [11] BROWN, H. C. and FLETCHER, R. S., *J. Amer. Chem. Soc.*, **71**, 1845 (1949).
- [12] HYNE, J. B. and ROBERTSON, R. E., *Can. J. Chem.*, **33**, 1544 (1955).
- [13] VIANA, C. A. N., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 9 (1970).
- [14] GOLINKIN, H. S., LAIDLAW, W. G. and HYNE, J. B., *Can. J. Chem.*, **44**, 2193 (1966).
- [15] EVANS, N. G. and POLANYI, M., *Trans. Far. Soc.*, **31**, 875 (1935).
- [16] VIANA, C. A. N. and REIS, J. C. R., submitted for publication in this Journal.
- [17] CARLSON, H. G. and WESTRUM, E. F., *J. Chem. Phys.*, **54**, 1464 (1971).

RESUMO

Estudam-se comparativamente, os efeitos da temperatura e da pressão na cinética das reacções de metanólise do 2-cloro-2-metilpropano e 3-cloro-3-etilpentano.

A equação

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \ln T + C$$

aplica-se aos resultados obtidos observando-se, para qualquer dos sistemas, uma variação positiva (ΔH^\ddagger , T) ao longo do intervalo de temperaturas estudado. Os valores positivos de ΔC_p^\ddagger são interpretados com base em variações estruturais no metanol. Estuda-se, a 25°C, o efeito da pressão sobre as constantes de velocidade, verificando-se que a equação

$$\ln k = a + bp + cp^2$$

se ajusta aos resultados experimentais. Os valores negativos de ΔV^\ddagger confirmam um mecanismo dissociativo ionogénico, S_N1 , para qualquer dos sistemas.

A. R. DIAS*

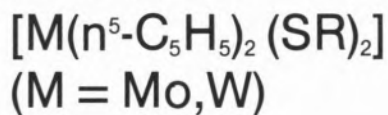
Centro de Química Estrutural,
Complexo I,
Instituto Superior Técnico,
Av. Rovisco Pais,
1000 Lisboa

M. HELENA GARCIA

Centro de Química-Física e Radioquímica,
Faculdade de Ciências de Lisboa
Rua da Escola Politécnica
1294 Lisboa — Codex



ELECTRONIC SPECTRA OF PSEUDO- -TETRAHEDRAL Co (II) COMPLEXES WITH THE ORGANOMETALLIC LIGANDS



The synthesis and electronic spectra and magnetic properties of some binuclear complexes of the general formula $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR})_2\text{Co X}_2]$ and trinuclear complexes of the general formula $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR})_2\text{Co}(\text{SR})_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2] \text{X}_2$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $R = \text{alkyl or aryl}$ and $X = \text{halogen}$). It is shown that the nature of the substituent R does not appreciably affect the electronic spectra of the Co(II) central atom.

1 — INTRODUCTION

The synthesis and electronic spectra of some binuclear complexes of the general type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR})_2\text{Co X}_2]$ ($M = \text{Mo}, \text{W}$; $R = \text{alkyl or aryl}$, $X = \text{halogen or pseudo-halogen}$) were reported by DIAS and GREEN [1]. These authors attribute some differences in the electronic spectra of the Co(II) central atom to the influence of the substituent R and suggest that that influence operates mainly through a lowering of symmetry around the cobalt atom; however the evidence available at that time was scarce. Recent work by WELB and RICHARDS [2] has shown that in cobalt complexes with substituted amino-imine ligands the substituent R does not appreciably affect the spectral parameters.

We set out to re-examine this problem; in order to do so, we prepared a new range of organometallic ligands $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SR})_2]$ (II) ($M = \text{W}$, $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $s\text{-C}_3\text{H}_7$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_5\text{H}_{11}$, $n\text{-C}_6\text{H}_{13}$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$; $M = \text{Mo}$, $R = n\text{-C}_3\text{H}_7$, $s\text{-C}_3\text{H}_7$, $t\text{-C}_4\text{H}_9$, $n\text{-C}_7\text{H}_{15}$, $n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$). Using these ligands we synthesised some new binuclear complexes of type (I) as well as the new trinuclear complexes $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR})_2\text{Co}(\text{SR})_2\text{M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2] \text{X}_2$ (III) ($M = \text{W}$, $R = \text{CH}_3$, $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$; $R = s\text{-C}_3\text{H}_7$, $X = \text{Br}, \text{I}, \text{PF}_6$) and studied their electronic spectra. The results of the present work agree with those reported by WELB and RICHARDS [2].

2 — CHEMICAL STUDIES

Organometallic ligands (II) were prepared from $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2 \text{X}_2]$ ($X = \text{halogen}$ and the respective thiol in the presence of a base using the methods described in the literature for analogous compounds [3,4]. The new compounds are crystalline solids of different shades of brown, very soluble in dichloromethane, in acetone and in ethanol although in the latter the solubility decreases with the increasing number of carbon atoms in the alkyl substituent. They are moderately stable in air in the solid state, the thermal stability decreasing as the substituent becomes larger. The analytical data for these compounds is given in Table I.

* The author to whom correspondence should be addressed.

Table 1
Analytical data on compounds $[M(\eta^5-C_5H_5)_2(SR)_2]$

Compound	Colour	M.P. (°C)	Analysis % req. (found)			
			C	H	S	M
$[W Cp_2(S n-C_3H_7)_2]$	reddish-brown	d 180	41.4(41.3)	5.2(4.8)	—	—
$[W Cp_2(S s-C_3H_7)_2]$	»	d 180	41.4(41.3)	5.2(4.9)	—	39.6(39.2)
$[W Cp_2(S t-C_4H_9)_2]$	»	d 170	44.0(43.2)	5.7(5.0)	—	37.3(37.2)
$[W Cp_2(S n-C_5H_{11})_2]$	golden-brown	d 150	46.15(45.6)	6.2(6.2)	—	35.3(34.7)
$[W Cp_2(S n-C_6H_{13})_2]$	»	d 130	48.2(48.0)	6.6(6.5)	11.7(11.0)	—
$[W Cp_2(S n-C_7H_{15})_2]$	reddish-brown	160	50.0(50.5)	7.0(6.9)	11.1(10.7)	—
$[W Cp_2(S n-C_{14}H_{29})_2]$	golden-brown	130	59.0(59.3)	8.9(8.9)	8.3(8.4)	—
$[Mo Cp_2(S n-C_3H_7)_2]$	»	d 170	51.0(50.9)	6.4(6.4)	—	—
$[Mo Cp_2(S s-C_3H_7)_2]$	»	d 160	51.0(50.8)	6.4(6.3)	—	—
$[Mo Cp_2(S t-C_4H_9)_2]$	reddish-brown	d 170	53.4(53.0)	7.0(7.0)	—	—
$[Mo Cp_2(S n-C_7H_{15})_2]$	golden-brown	d 140	59.0(58.9)	8.3(8.3)	13.1(12.8)	19.6(19.5)
$[Mo Cp_2(S n-C_{14}H_{29})_2]$	»	130	66.6(67.1)	10.0(10.1)	9.4(9.1)	14.0(13.5)

Table 2
Analytical data on compounds $[(\eta^5-C_5H_5)_2M-(SR)_2-Co Cl_2]$

Compound	Colour	M.P. (°C)	C	Analysis (%) req. (found)				Co	Cl
				H	S	M			
$[Cp_2 W-(S n-C_3H_7)_2-Co Cl_2]$	dark green	d 200	32.3(32.3)	4.1(4.2)	—	—	—	—	
$[Cp_2 W-(S s-C_3H_7)_2-Co Cl_2]$	»	d 190	32.3(32.1)	4.1(4.3)	—	—	—	—	
$[Cp_2 W-(S t-C_4H_9)_2-Co Cl_2]$	»	d 180	34.7(34.8)	4.5(4.5)	—	—	—	—	
$[Cp_2 W-(S n-C_5H_{11})_2-Co Cl_2]$	green	d 160	36.9(36.4)	5.0(5.4)	—	28.3(28.6)	9.1(8.6)	—	
$[Cp_2 W-(S n-C_6H_{13})_2-Co Cl_2]$	dark green	110	38.95(39.2)	5.4(5.2)	—	27.1(27.7)	—	10.45(10.9)	
$[Cp_2 W-(S n-C_7H_{15})_2-Co Cl_2]$	green	100	40.8(41.0)	5.7(5.7)	9.1(8.5)	26.0(26.4)	—	—	
$[Cp_2 W-(S n-C_{14}H_{29})_2-Co Cl_2]$	dark green	90	50.65(50.67)	7.6(7.7)	7.1(7.0)	—	6.5(6.1)	14.0(14.3)	
$[Cp_2 Mo-(S n-C_3H_7)_2-Co Cl_2]$	bright green	d 170	37.95(38.4)	4.8(5.1)	—	—	—	—	
$[Cp_2 Mo-(S s-C_3H_7)_2-Co Cl_2]$	»	d 160	37.95(37.27)	4.8(4.8)	—	18.95(18.55)	—	—	
$[Cp_2 Mo-(S t-C_4H_9)_2-Co Cl_2]$	dark green	d 130	40.5(40.1)	5.3(5.2)	—	—	—	—	
$[Cp_2 Mo-(S n-C_7H_{15})_2-Co Cl_2]$	bright green	130	46.6(46.6)	6.5(6.7)	—	—	—	—	
$[Cp_2 Mo-(S n-C_{14}H_{29})_2-Co Cl_2]$	»	100	56.0(56.0)	8.4(8.4)	—	—	—	—	

Table 3
Analytical and Conductimetric data on Compounds $[[(\eta^5-C_5H_5)_2 M(SR)_2]_2 Co | X_2]$

Compound	Colour	M.P. (°C)	Analysis req. (found)		Conductivity ($ohm^{-1} cm^2$)
			C	H	
$[[(\eta^5-C_5H_5)_2 W-(S CH_3)_2]_2-Co Cl_2]$	brown	d 230	30.5 (30.2)	3.4 (3.4)	230 (a)
$[[(\eta^5-C_5H_5)_2 W-(S CH_3)_2]_2-Co Br_2]$	brown	d 165	27.85(28.1)	3.1 (3.3)	180 (a)
$[[(\eta^5-C_5H_5)_2 W-(S CH_3)_2]_2-Co I_2]$	dark brown	d 270	25.5 (25.2)	2.9 (3.0)	200 (b)
$[[(\eta^5-C_5H_5)_2 W-(S s-C_3H_7)_2]_2 Co Br_2]$	greenish-brown	d 190	35.5 (35.7)	4.5 (4.3)	185 (a)
$[[(\eta^5-C_5H_5)_2 W-(S s-C_3H_7)_2]_2 Co I_2]$	brown	d 240	32.65(33.1)	4.1 (4.3)	180 (b)
$[[(\eta^5-C_5H_5)_2 Mo(S CH_3)_2]_2Co I_2]$	dark brown	d 200	30.2 (30.5)	3.4 (3.6)	170 (b)

(a) Acetonitrile; (b) Nitrometano.

Binuclear complexes (I) were prepared from anhydrous CoCl_2 and ligands (II) in dry ethanol or dichloromethane/ethanol. The complexes are green crystalline solids, moderately stable in air. They are insoluble in most of the common solvents but are soluble in hydrochloric acid, nitromethane and dichloromethane. The solubility in CH_2Cl_2 is strongly dependent on the nature of R, following the order $n\text{-C}_3\text{H}_7 \sim s\text{-C}_3\text{H}_7 < t\text{-C}_4\text{H}_9 < n\text{-C}_5\text{H}_{11} < n\text{-C}_6\text{H}_{13} < n\text{-C}_7\text{H}_{15} < n\text{-C}_{14}\text{H}_{29}$. The more soluble complexes could be recrystallised; the less soluble ones were washed prior to drying. Analytical data are given in Table 2. Conductivity measurements have shown the complexes to be neutral; the complexes are paramagnetic and the values of magnetic moments are included in Table 4.

Although trinuclear complexes of the type $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR})_2\text{-M}'(\text{SR})_2\text{-M}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]^{2+}$ have been reported namely for $\text{M} = \text{Nb}$, $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{M}' = \text{Ni}$, Pd , Pt [5]; $\text{M} = \text{Mo}$, W , $\text{R} = \text{CH}_3$, $\text{M}' = \text{Pt}$

[7], no similar compounds were known for $\text{M}' = \text{Co}$. Reaction of ligands (II) with tetrahalocobaltato salts in dichloromethane, in the presence of PF_6^- , gave brown crystalline compounds identified as the hexafluorophosphate salts of trinuclear complexes (III). The analytical and conductimetric data for these compounds are given in Table 3. These compounds are fairly stable in air being moderately soluble in nitromethane and acetonitrile and insoluble in the other common organic solvents. The complexes are paramagnetic and the values of magnetic moments are given in Table 5.

3 — SPECTROSCOPIC STUDIES

Electronic spectra of complexes (I) and (III) were recorded both in solution and in the solid state (diffuse reflectance). The spectra are described in Tables 4 and 5 and some representative examples are shown in figs. 1-3.

Table 4
Electronic spectra and magnetic moments of Complexes $[\text{Cp}_2\text{M}(\text{SR})_2\text{CoCl}_2]$

Complex	Band position (molar extinction coefficient)					μ_{eff} (B.M.)
	$\nu_3(^4T_1(P) \leftarrow ^4A_1)$	$f(\nu_3) \times 10^3$	$\nu_2(^4T_1(F) \leftarrow ^4A_1(F))$		$\nu_1(^4T_2(F) \leftarrow ^4A_1(F))$	
			Solution	Diffuse Reflectance		
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CoCl}_2]$	17.38 (282); 15.63 (285); 13.60 (429)	5.0	7.41 (88); 6.14 (18)	7.4; 5.8*; 4.4*	4.40 (43); 3.96 (75)	4.8
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}s\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CoCl}_2]$	17.45 (269); 15.63 (273); 13.71 (433)	3.5	7.53 (94); 5.74 (35)	7.4; 6.03*; 4.05*		4.8
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{CoCl}_2]$	17.67 (285); 15.60 (237); 13.82 (411)	3.9	7.76 (105); 6.17 (44)	7.6; 6.06*		4.6
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}n\text{-C}_5\text{H}_{11})_2\text{CoCl}_2]$	17.50 (304); 15.61 (309); 13.73 (443)	5.4	7.46 (101); 5.74 (48)	7.3; 5.8		4.5
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}C_6\text{H}_5)_2\text{CoCl}_2]$	17.50; 16667; 15.61; 13291	—	8.72; 7.36	8.5; 7.4*; 6.0*; 5.3*; 4.9*		4.4
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}n\text{-C}_6\text{H}_{13})_2\text{CoCl}_2]$	17.32 (288); 15.88 (296); 13.64 (421)	5.0	7.46 (97); 5.70 (41)	7.3; 5.8*; 4.6*	4.36 (62); 3.94 (86)	4.4
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}n\text{-C}_7\text{H}_{15})_2\text{CoCl}_2]$	17.35 (296); 15.57 (313); 13.67 (436)	5.2	7.44 (92); 5.65 (42)	7.4; 6.1; 4.3*		4.2
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{CoCl}_2]$	17.40 (528); 15.68 (476); 13.64 (471)	7.7	7.50 (78); 5.74 (35)	7.4; 5.9	4.23 (43); 3.94 (55)	4.8
$[\text{Cp}_2\text{W}-(\text{S}n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{CoCl}_2]$ (a)	16.77; 15267; 13.70	—	—	—		
$[\text{Cp}_2\text{Mo}-(\text{S}n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CoCl}_2]$	17.38 (240); 15.63 (264); 13.68 (424)	4.0	7.49 (94); 5.70 (32)	7.4; 5.9; 4.4*		4.7
$[\text{Cp}_2\text{Mo}-(\text{S}s\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CoCl}_2]$	17.17 (235); 15.68 (257); 13.69 (436)	4.5	7.48 (103); 6.54 (39)	7.3; 6.0*; 4.4		4.2
$[\text{Cp}_2\text{Mo}-(\text{S}t\text{-C}_4\text{H}_9)_2\text{CoCl}_2]$	17.54 (421); 15.63 (341); 13.83 (539)	3.8	—	—		4.5
$[\text{Cp}_2\text{Mo}-(\text{S}n\text{-C}_7\text{H}_{15})_2\text{CoCl}_2]$	17.43 (259); 15.56 (277); 13.68 (450)	3.7	7.51 (99); 6782 (45)	7.4; 6.0*; 4.4*	4.44 (35); 3.97 (67)	4.7
$[\text{Cp}_2\text{Mo}-(\text{S}n\text{-C}_{14}\text{H}_{29})_2\text{CoCl}_2]$	17.45 (368); 15.68 (337); 13.69 (418)	5.7			4.37 (89); 4.00 (129)	4.7

(a) Acetonitrile solutions. — *) Shoulder.

Table 5
Electronic spectra and magnetic moments of Complexes [| Cp₂M (SR)₂Co | X₂]

Complex	Band position (molar extinction coefficient)				μ_{eff}
	$\nu_3 (^4T_1(P) \rightarrow ^4A_2)$	$F(\nu_3)$ $\times 10^3$	$\nu_2 (^4T_1(F) \rightarrow ^4A_2(F))$		
			Solution	Diffuse reflectance	
[(Cp ₂ W—(SCH ₃) ₂) ₂ Co Cl ₂]	21.12; 18.68; 15.89	—	(b)	7.7; 6.1*; 5.4*; 4.6*	4.2
[(Cp ₂ W—(SCH ₃) ₂) ₂ Co Cl ₂] ^(a)	18.2*; 16.97; 16.10*; 15.4*	—	7.14 (c)	—	
[(Cp ₂ W—(SCH ₃) ₂) ₂ Co Br ₂]	16.76 (313); 15.40 (432); 13.54 (410)	5.9	7.25 (104)	—	4.3
[(Cp ₂ W—(SCH ₃) ₂) ₂ Co Br ₂]	18.1*; 16.42; 15.74	—	7.14 (c)	—	
[(Cp ₂ W—(SCH ₃) ₂) ₂ Co I ₂]	17.00 (1000)	25.0	(b)	7.5; 5.9*; 5.4*; 4.6*	4.5
[(Cp ₂ W—(SCH ₃) ₂) ₂ Co I ₂] ^(a)	16.47	—	7.00	—	
[(Cp ₂ W—(Ss—C ₃ H ₇) ₂) ₂ Co I ₂]	15.45 (733); 14.46 (899); 12.86 (1568)	11.0	7.05 (323); 5.51 (58)	7.3; 6.3*; 4.4	4.6
[(Cp ₂ W—(Ss—C ₃ H ₇) ₂) ₂ Co Br ₂] ^(a)	18*; 16.42; 15.74	—	7.14	—	

(a) Acetonitrile solution; (b) Difficult to interpret; (c) Doubtful.

* Shoulder.

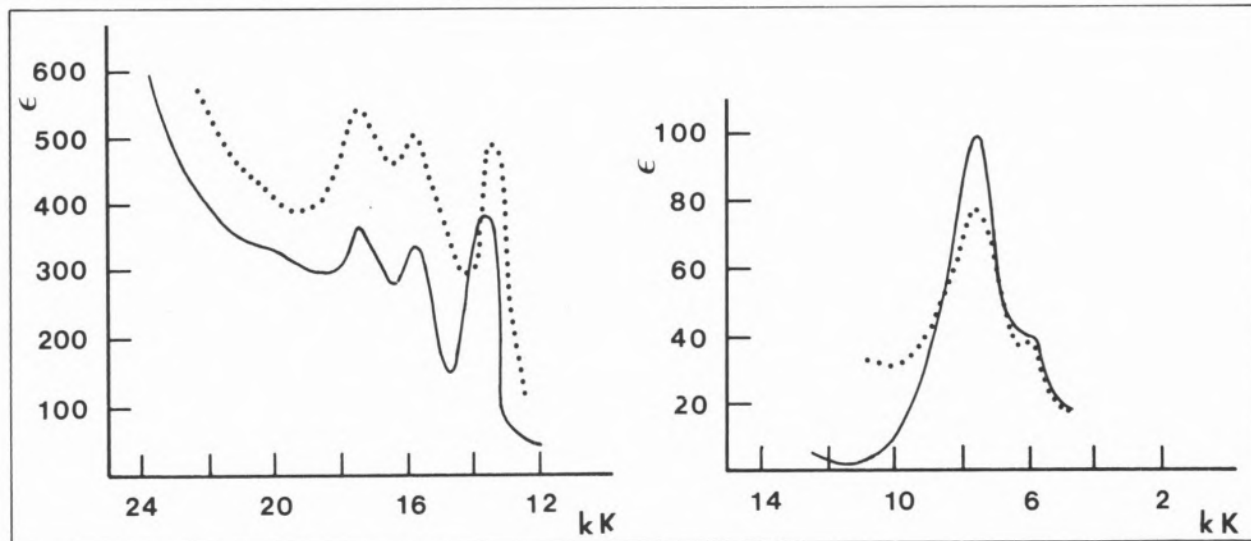


Fig. 1

—[(η -C₃H₅)₂ Mo-(S n-C₁₄H₂₉)₂Co Cl₂] in dichloromethane
...[(η -C₃H₅)₂ W-(S n-C₁₄H₂₉)₂Co Cl₂] in dichloromethane

Above 23 kK the spectra of the polynuclear complexes are analogous to the spectra of the free organometallic ligands (II). An assignment of the spectra of latter type of compounds has already been discussed [8]. Below 23kK the spectra are typical of pseudo-tetrahedral Co(II) complexes [9, 10], showing two fairly intense bands, one in the visible, ν_3 (23-12kK), and another in the near infrared, ν_2 (9-5 kK). In some complexes a third band, ν_1 ,

less intense than the other two and at lower energies (~ 4 kK), is also present.

Bands ν_2 and ν_3 show a structure which is believed to be mainly due to splitting of d orbitals caused by a lowering of symmetry [11-14] although spin-orbit coupling, vibronic coupling, Jahn-Teller distortion and mixing of states 2G and 4P may also contribute [15]. The highest energy component of band ν_2 , the most sensitive to the distortion in relation to Td

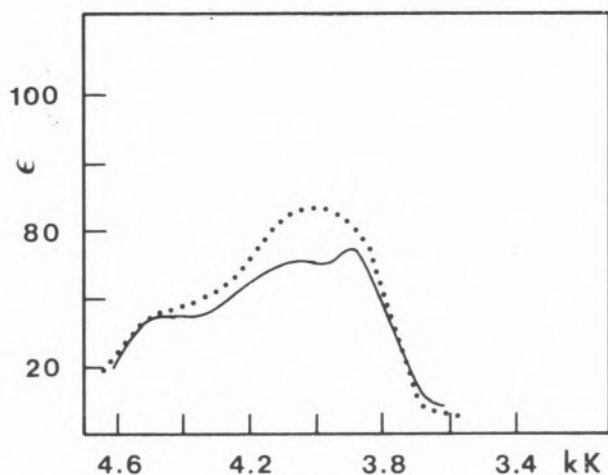


Fig. 2

...[(η -C₅H₅)₂ Mo-(S n-C₁₄H₂₉)₂-Co Cl₂] in dichloromethane
 —[(η -C₅H₅)₂ W-(S n-C₁₄H₂₉)₂-Co Cl₂] in dichloromethane

symmetry [16] is not sensitive to the nature of substituent R in the spectra of complexes (I) and (III) even when R = *t*-C₄H₉.

Although the assignment of band ν_1 in Co(II) complexes has been disputed [17] there is ample evidence in the literature in favour of considering that band as arising from the d-d transition ${}^4T_2(F) \leftarrow {}^4A_2$ which becomes allowed in symmetries lower than Td [18-22]. We base our assignment on the absence of such a band in the spectra of the free ligand [M(η^5 -C₅H₅)₂(SR)₂], on its low intensity and in the agreement between its energy and the value of

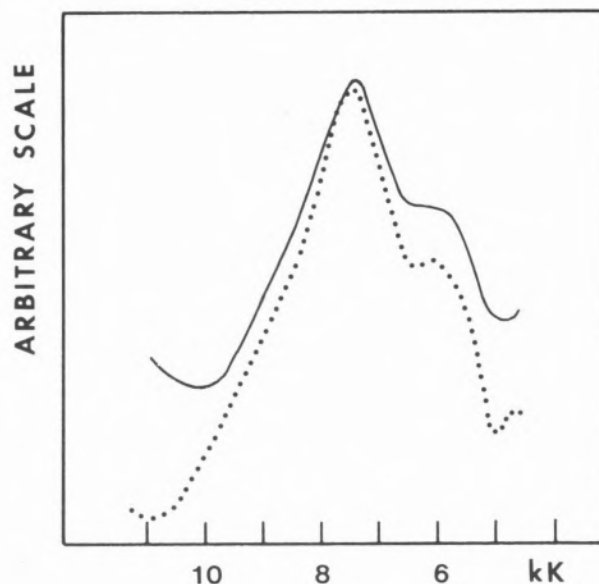


Fig. 3

Diffuse reflectance electronic spectra
 —[(η -C₅H₅)₂ W-(S n-C₁₄H₂₉)₂-Co Cl₂]
 ...[(η -C₅H₅)₂ Mo-(S n-C₁₄H₂₉)₂-Co Cl₂]

10 Dq calculated from ν_2 and ν_3 ; the agreement observed in this work being better than the one found by COFFEN and co-workers [19].

The gaussian decomposition of the bands was done by an approximate method; the areas were measured using a planimeter and the center of gravity of the bands was determined using a vectorial method.

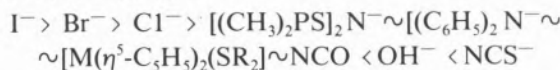
Table 6

Ligand field parameters calculated from solution spectra for complexes [(η^5 -C₅H₅)₂M-(SR)₂-CoCl₂] and [(η^5 -C₅H₅)₂M-(SR)₂-Co-(SR)₂-M(η^5 -C₅H₅)₂ | X₂] and spin-orbit coupling constants (λ)

Complex	10 Dq (cm ⁻¹)	B (cm ⁻¹)	β	λ
[Cp ₂ W-(S n-C ₃ H ₇) ₂ -Co Cl ₂] ₂	4364	598	0,618	—
[Cp ₂ W-(S s-C ₃ H ₇) ₂ -Co Cl ₂]	4444	595	0,616	—
[Cp ₂ W-(S t-C ₄ H ₉) ₂ -Co Cl ₂]	4451	577	0,596	—
[Cp ₂ W-(S n-C ₅ H ₁₁) ₂ -Co Cl ₂]	4071	629	0,650	166
[Cp ₂ W-(S n-C ₆ H ₁₃) ₂ -Co Cl ₂]	4063	627	0,648	88
[Cp ₂ W-(S n-C ₇ H ₁₅) ₂ -Co Cl ₂]	4092	629	0,650	—
[Cp ₂ W-(S n-C ₁₄ H ₂₉) ₂ -Co Cl ₂]	4130	620	0,641	—
[Cp ₂ Mo-(S n-C ₃ H ₇) ₂ -Co Cl ₂]	4091	623	0,645	—
[Cp ₂ No-(S s-C ₃ H ₇) ₂ -Co Cl ₂]	4257	607	0,628	91
[Cp ₂ Mo-(S n-C ₇ H ₁₅) ₂ -Co Cl ₂]	4064	605	0,626	—
[Cp ₂ Mo-(S n-C ₁₄ H ₂₉) ₂ -Cl ₂]	4086	637	0,658	—
[[Cp ₂ W-(S CH ₃) ₂ —] ₂ Co Br ₂]	4271	586	0,606	119
[[Cp ₂ W-(S CH ₃) ₂ —] ₂ Co I ₂]	4045	757	0,781	165
[[Cp ₂ W-(S s-C ₃ H ₇) ₂ —] ₂ Co I ₂]	4041	550	0,568	—

The position of the center of gravity was found not to be sensitive to the solvent although the latter affects the resolution of the bands; a similar effect has been reported for cobalt complexes with substituted thioureas [23].

The spectral parameters were calculated using Tanabe-Sugano matrices [24, 25]. The values calculated are shown in Table 6. Although the values obtained for λ vary widely no conclusions can be drawn from this fact due to the approximate nature of 10Dq values and the considerable experimental error in the measurement of the magnetic susceptibilities both of which are used in the calculation of λ . However, the values obtained for λ are smaller than the value of the free ion (-178 cm^{-1}) as it was to be expected [10]. The parameters obtained for the trinuclear complexes (III) show that the «average field rule» used by DIAS [1a] is not in fact applicable here. On the basis of the 10Dq values calculated for the organometallic ligands $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SR})_2]$ we were able to place these ligands in the spectrochemical series:



The results described in Table 6 show that changing the substituent R ligands (II) does not change significantly the spectral parameters of the cobalt central atom.

A linear relationship for the values of $(\nu_3 - \nu_2)$ in function of the values of B has been observed for cobalt complexes with thioureas and related ligands; although a simple explanation for this fact is not available, that relationship has been used to calculate approximate values of B, in a limited range of values of 10Dq [26]. Similar results were found for our compounds (figs. 4,5).

A more detailed treatment of the spectra now reported using the models of FLAMINI and co-workers [27] and of MENZEL and co-workers [28] for the calculation of parameters D_2 and D_1 is under way.

Graphical plot of $(\nu_3 - \nu_2)$ vs B, for Co(II) complexes described in this work, $\text{Co}(\text{L-L})\text{Cl}_2$

(L-L):

- 1, $[\text{W Cp}_2(\text{Sn-C}_3\text{H}_7)_2]$; 2, $[\text{Mo Cp}_2(\text{Sn-C}_3\text{H}_7)_2]$;
- 3, $[\text{Mo Cp}_2(\text{Ss-C}_3\text{H}_7)_2]$; 4, $[\text{W Cp}_2(\text{St-C}_4\text{H}_9)_2]$;
- 5, $[\text{W Cp}_2(\text{Sn-C}_5\text{H}_{11})_2]$; 6, $[\text{W Cp}_2(\text{Sn-C}_6\text{H}_{13})_2]$;
- 7, $[\text{W Cp}_2(\text{Sn-C}_7\text{H}_{15})_2]$;
- 8, $[\text{Mo Cp}_2(\text{Sn-C}_7\text{H}_{15})_2]$; 9, $[\text{W Cp}_2(\text{Sn-C}_{14}\text{H}_{29})_2]$

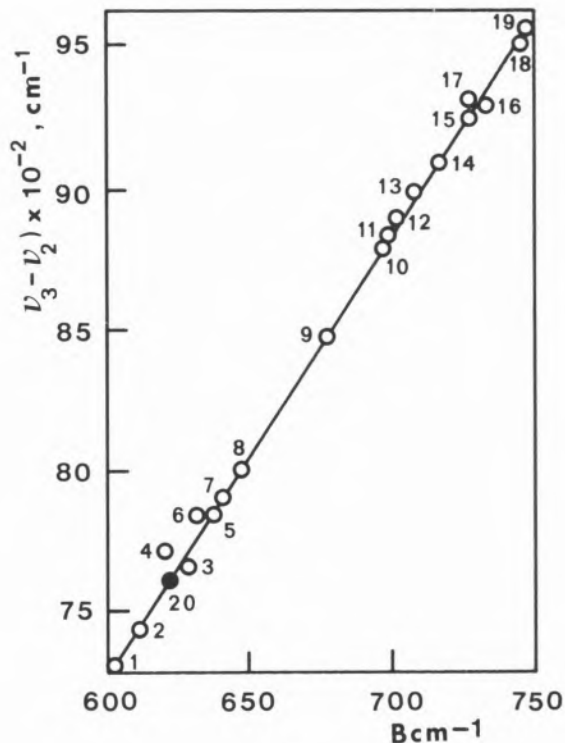


Fig. 4

Graphical plot of $(\nu_3 - \nu_2)$ vs B' for tetrahedral Co(II) complexes of thiourea and related ligands [1, $\text{Co}(\text{tu})_4(\text{ClO}_4)_2$; 2, $\text{Co}(\text{tac})_4(\text{ClO}_4)_2$; 3, $\text{Co}(\text{etu})_4(\text{ClO}_4)_2$; 4, $\text{Co}(\text{tac})_2\text{I}_2$; 5, $\text{Co}(\text{det})_4(\text{ClO}_4)_2$; 6, $\text{Co}(\text{etu})_2\text{I}_2$; 7, $\text{Co}(\text{dmt})_4(\text{ClO}_4)_2$; 8, $\text{Co}(\text{tmt})_4(\text{ClO}_4)_2$; 9, $\text{Co}(\text{etu})_2\text{Br}_2$; 10, $\text{Co}(\text{tu})_2\text{Br}_2$; 11, $\text{Co}(\text{dmt})_2\text{Br}_2$; 12, $\text{Co}(\text{det})_2\text{Br}_2$; 13, $\text{Co}(\text{tu})_2\text{Cl}_2$; 14, $\text{Co}(\text{tac})_2\text{Br}_2$; 15, $\text{Co}(\text{dmt})_2\text{Cl}_2$; 16, $\text{Co}(\text{tac})_2\text{Cl}_2$; 17, $\text{Co}(\text{tmt})_2\text{Br}_2$; 18, $\text{Co}(\text{tmt})_2\text{Cl}_2$; 19, $\text{Co}(\text{det})_2\text{Cl}_2$; 20, $\text{Co}(\text{L-L})\text{Cl}_2]$

Abbreviations: tu = thiourea; tac = thioacetamide; dmt = N, N' — dimethylthiourea; det = N, N' — diethylthiourea; tmt = tetramethylthiourea; etu = ethylenethiourea and L — L = $M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SR})_2$.

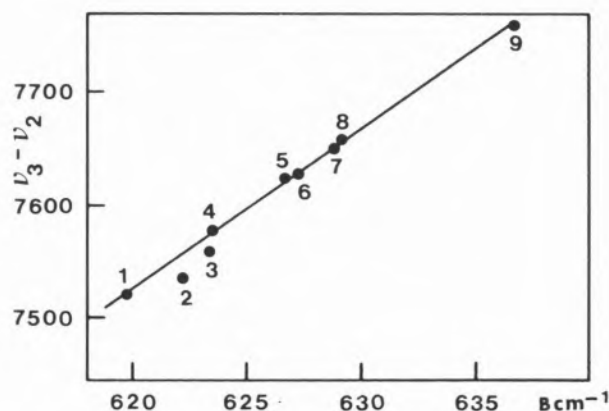


Fig. 5

4 — EXPERIMENTAL

All preparations and further manipulations were carried out under dinitrogen; tetrahydrofuran, toluene, petroleum ether, diethylether and dichloromethane were dried over sodium or calcium hydride and distilled just before use. The compounds $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{H}_2]$ ($M = \text{Mo, W}$) and $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ ($M = \text{Mo, W}$; $\text{X} = \text{Cl, I}$) were prepared as described in the literature [29, 30].

^1H n.m.r. spectra were determined on a JEOL JNM 100 PFT instrument. Infrared spectra were determined on a Perkin-Elmer 457 instrument in KBr pellets and were calibrated with polystyrene. Conductivity measurements were made at 25°C using a Radiometer CDM3 Conductivity Meter instrument calibrated with a standard KCl solution. Electronic spectra were measured in solution in a CARY 17 instrument; diffuse reflectance spectra were measured in a UNICAM SP 700 instrument. Magnetic susceptibility measurements were made by the Faraday method using a Gouy balance, type S.T.G.B., Newport Instruments, adapted with a D76762 accessory; calibration was done with purified $\text{Hg}[\text{Co}(\text{NCS})_4]$.

C, H, N and S analyses were carried out in this laboratory and at the Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford. Metal analysis were carried out in this laboratory.

Typical preparations of the ligands $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SR})_2]$ and of the complexes $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SR})_2\text{-CoCl}_2]$ and $[M(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{M}(\text{SR})_2\text{-Co}(\text{SR})_2\text{-M}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{X}_2]$ are described below:

a) Preparation of $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{S } n\text{-C}_3\text{H}_7)_2]$

A suspension of $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{Cl}_2]$ (0.8g) in ethanol (30 cm^3) was added to an aqueous solution (10 cm^3) of sodium hydroxide (2g) and was followed by the addition of n-propanothiol (0.32g). The mixture was stirred and refluxed for 30 m giving a red solution. The solvent was removed under vacuum, the brown residue was dissolved in the minimum amount of dichloromethane and chromatographed on an alumina column using dichloromethane/acetone (6:4) as the eluent; the main band (brown) was collected, filtered and the solvent was removed under vacuum giving a crystalline golden brown solid. This was re-

crystallised from dichloromethane/petrol ether, washed with ether and dried under vacuum. Yield *ca.* 70%.

b) Preparation of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{S } n\text{-C}_3\text{H}_7)_2\text{CoCl}_2]$

A pre-filtered solution of $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{S } n\text{-C}_3\text{H}_7)_2]$ (0.5 g; 1.03×10^{-3} mol) in absolute ethanol (30 cm^3) was slowly added to a stirred solution of anhydrous cobalt chloride (0.14 g, $1.03 \cdot 10^{-3}$ mol) in the same solvent (30 cm^3) which had also been previously filtered.

During the addition dark green crystals precipitated; as there were too insoluble to be recrystallised they were rinsed with ethanol, dichloromethane and ether and were dried under vacuum. Yield *ca.* 70%.

c) Preparation of $[(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2\text{W}(\text{SCH}_3)_2\text{Co}(\text{SCH}_3)_2\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]\text{Cl}_2$

A pre-filtered solution of $[\text{W}(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{SCH}_3)_2]$ (0.5 g $1.2 \cdot 10^{-3}$ mol) in dichloromethane (15 cm^3) was added to a stirred solution of $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2[\text{CoCl}_4]$ (0.18 g 0.6×10^{-3} mol) in the same solvent (10 cm^3). During the addition brown crystals precipitated which were thoroughly washed with dichloromethane and ether and were dried under vacuum. Yield *ca.* 50%.

Received 7. August, 1979

REFERENCES

- [1] a. A. R. DIAS and M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc. (A)*, 2808 (1971).
b. A. R. DIAS, D. Phil. Thesis, Oxford, 1969.
- [2] G. A. WELB and C. P. RICHARDS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 165(1976).
- [3] M. L. H. GREEN and W. E. LINDSELL, *J. Chem. Soc. (A)*, 1455 (1967).
- [4] M. G. HARRIS, M. L. H. GREEN and W. E. LINDSELL, *J. Chem. Soc. (A)*, 1453 (1969).
- [5] W. E. DOUGLAS and M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc. Dalton*, 1796 (1972).
- [6] A. R. DIAS and M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc. (A)*, 1951 (1971).
- [7] C. DAREN, K. PROUT, A. de CIAN, M. L. H. GREEN and N. SIGANPORIA, *J. Organometal. Chem.*, **136**, C4 (1977).
- [8] A. R. DIAS, *Rev. Port. Quím.*, **13**, 222(1971).
- [9] F. A. COTTON, D. L. M. GOODGAME and M. GOODGAME, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4690 (1961).

- [10] A. B. P. LEVER, «Electronic Spectra of Transition Metal Complexes», Elsevier, Amsterdam, 1968.
- [11] Y. MURAKAMI, Y. MATRUDA and J. SAKATA, *Inorg. Chem.*, **10**, 1728 (1971).
- [12] A. B. P. LEVER and S. M. NELSON, *J. Chem. Soc. (A)*, 859 (1966).
- [13] L. SACONNI and G. P. SPERONI, *Inorg. Chem.*, **7**, 295 (1968).
- [14] D. F. COLTON and W. J. GEARY, *J. Chem. Soc. (A)*, 547 (1972).
- [15] S. N. ANDREEV and M. F. SMIRNOVA, *Zh. Fiz. Khim.*, **42**, 2609(1968); *idem*, *Zr. Neorg. Khim.*, **13**, 2611(1968).
- [16] A. B. P. LEVER and S. M. NELSON, *Chem. Comm.*, 168 (1965).
- [17] A. B. P. LEVER and S. M. NELSON, *J. Chem. Soc. (A)*, 859 (1966).
- [18] D. M. L. GOODGAME and M. GOODGAME, *Inorg. Chem.*, **4**, 139 (1965).
- [19] G. J. LONG and D. L. COFFEN, *Inorg. Chem.*, **13**, 270 (1974).
- [20] M. GOODGAME, *J. Chem. Soc. (A)*, 63 (1966).
- [21] D. W. SMITH and M. B. QUINN, *J. Chem. Soc. (A)*, 2496 (1971).
- [22] N. K. JHA and A. SAXENE, *Inorg. Chim. Acta*, **22**, 121 (1977).
- [23] F. PRUCHNIK, *J. Mol. Structure*, **19**, 447 (1973).
- [24] Y. TANABE and S. SUGANO, *J. Phys. Soc. Japan*, **9**, 753, 766 (1954).
- [25] R. L. CARLIN, *J. Chem. Ed.*, **40**, 3 (1963).
- [26] K. K. CHATTERJEE, *Indian J. Chem.*, **11**, 678 (1973).
- [27] A. FLAMINI, L. SESTILI and C. FURLANI, *Inorg. Chim. Acta*, **5**, 241 (1971).
- [28] E. R. MENZEL, W. R. VINCENT, D. K. JOHNSON, G. L. SEEBACH and J. WASSON, *Inorg. Chem.*, **13**, 2465 (1974).
- [29] M. L. H. GREEN AND P. J. KNOWLES, *J. Chem. Soc., Perkin I*, 989 (1975).
- [30] R. L. COOPER and M. L. H. GREEN, *J. Chem. Soc., (A)*, 1155 (1967).

RESUMO

Descreve-se a síntese, espectros electrónicos e propriedades magnéticas de alguns complexos binucleares de fórmula geral $[(\eta^5-C_5H_5)_2M-(SR)_2-Co X_2]$ e dos complexos trinucleares de fórmula geral $[(\eta^5-C_5H_5)_2M-(SR)_2-Co-(SR)_2-M (\eta^5-C_5H_5)_2] X_2$. Conclui-se que a natureza do substituinte R não afecta apreciavelmente os espectros electrónicos do átomo central de Co(II).



CONSTRUÇÃO E AVALIAÇÃO DE ELÉCTRODOS SELECTIVOS DE HALOGENETOS COM SUPORTE DE RESINA CONDUTORA

Relata-se a construção de eléctrodos selectivos de cloreto, brometo e iodeto constituídos por uma camada de mistura do respectivo halogeneto de prata(I) com sulfureto de prata(I) aplicada sobre uma base de resina condutora de prata, bem como os resultados das experiências realizadas para avaliar a respectiva qualidade de resposta a halogeneto e catião prata(I) (calibrações, traçado de diagramas de Reilley e de variação de potencial no tempo e determinação de coeficientes de selectividade potenciométricos).

Os eléctrodos construídos têm características de funcionamento perfeitamente competitivas com as dos eléctrodos selectivos comerciais das séries Orion 94-00-A e Philips IS550 sensíveis aos referidos halogenetos.

1 — INTRODUÇÃO

Num artigo recente [1] descreveu-se a construção e avaliação de um eléctrodo sensível a anião sulfureto e catião prata(I) em que o sensor é aplicado sobre um suporte de resina condutora. Neste artigo descrevem-se os resultados obtidos quando se ampliou o trabalho realizado no sentido de obter eléctrodos selectivos de halogenetos (cloreto, brometo e iodeto) pela mesma técnica de construção.

Os eléctrodos selectivos de halogenetos têm encontrado aplicações analíticas muito variadas, como por exemplo: o de cloreto, em análises de águas [2-5], plantas [6], rochas [7, 8], leite [9-12], queijo [13-14] e vidro [15]; o de brometo, em análises de vidro [15], solos [16], cereais [17], óleos [18] e no doseamento de tióis [19]; o de iodeto, em análises de vidro [15], leite [20, 21], na determinação do índice de iodo em óleos [22], no doseamento de misturas de halogenetos [23, 24], bem como nos doseamentos de formaldeído [25], hidrazina e hidroxilamina [26] e outros agentes redutores que reajam quantitativamente com iodo [27, 28]. Além disso, os referidos eléctrodos podem ser utilizados em sistemas automáticos para análise contínua [29, 30], e como detectores em cromatografia em fase gasosa [31-33] e em cromatografia de gel [34]. De notar que, embora existam comercializados eléctrodos selectivos de halogenetos de membrana não cristalina de condutor móvel [35, 36] a par de eléctrodos selectivos de membrana cristalina, eles são, em geral, preteridos a favor destes últimos, que foram usados em todos os trabalhos citados com excepção de [11]; esta atitude é natural, já que os eléctrodos de membrana cristalina são superiores quer no que respeita às características mecânicas e de selectividade quer, em geral, quanto à comodidade de utilização. Estes factos justificam o interesse posto na construção de eléctrodos selectivos de halogenetos de membrana cristalina.

Como sensores para eléctrodos selectivos de halogenetos de membrana cristalina têm-se usado muito vulgarmente [37] halogenetos de prata(I) puros ou dispersos em sulfureto de prata(I) (recentemente, foi também relatado o uso de misturas de halogenetos de prata(I) com prata finamente dividida [38]). O sulfureto de prata(I) é incluído com o fim de aumentar a condutância do sólido e eliminar a sua sensibilidade à luz [39]; como o sulfureto de prata(I) é

muito menos solúvel que qualquer um dos halogenetos de prata(I), funciona como uma matriz quimicamente inerte através da qual se pode mover o cáttio prata(I), o agente condutor de carga nestes compostos, por efeito de Frenkel. Os sensores têm sido usados de diversas formas, nomeadamente sob a forma de disco prensado [39], dispersos em borracha de silicone [40, 41], em pasta de grafite com nujol ou parafina [42] ou em PVC [43], ou aplicados sobre grafite hidrofobizada [44, 45]. A técnica de construção desenvolvida anteriormente [1], que consiste em aplicar o sensor sobre um suporte de resina condutora, levanta menos dificuldades de execução do que qualquer uma destas. Por esta razão é que, no âmbito do projecto que se está a desenvolver com o objectivo de obter eléctrodos selectivos de membrana cristalina de qualidade semelhante à dos comerciais, por processos simples e económicos realizáveis em laboratórios mesmo sem grandes recursos técnicos, se decidiu construir eléctrodos selectivos de halogenetos com sensor constituído por mistura de halogeneto de prata(I) e sulfureto de prata(I), aplicado sobre resina condutora de prata. Como no estudo anterior [1], a avaliação das respostas dos eléctrodos construídos foi realizada em paralelo com a de eléctrodos comerciais de algumas marcas existentes no mercado.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Embora o trabalho experimental tivesse sido realizado de forma análoga à descrita em [1], a utilização de aparelhagem mais diversificada permitiu uma maior automatização de processos na avaliação da qualidade dos eléctrodos, conforme se descreve brevemente a seguir.

2.1 — APARELHAGEM E ELÉCTRODOS

Para as determinações de diferença de potencial usaram-se indiferentemente um decimilivoltímetro marca Orion, modelo 701A (com comutador de eléctrodos da mesma marca, modelo 605), cuja sensibilidade é $\pm 0,1$ mV, e os milivoltímetros (e respectivos acessórios) usados anteriormente [1].

Para a medição simultânea de pH e da diferença de potencial, E, no traçado dos diagramas de Reilley (E em função do pH, ver fig. 5) usou-se um milivoltímetro marca Sargent, modelo NX, a que se

acoplou um comutador de eléctrodos marca Orion, modelo 605, que permitia a leitura paralela das duas grandezas (a de pH indirectamente, através de calibrações prévias efectuadas com tampões de pH convenientes).

A rapidez de resposta dos eléctrodos foi determinada pelo traçado directo de gráficos de diferença de potencial, E, em função do tempo, com um registador X-t da marca Omniscrite, modelo 35117-S, com uma unidade de alta impedância (marca Sargent, ref. S-72172) acoplada; os eléctrodos são ligados a esta unidade. O registador é calibrado por meio de um circuito adicional que permite submetê-lo a diferenças de potenciais convenientes, obtidas a partir de uma pilha seca, pela introdução no circuito de resistências de uma caixa (marca Danbridge), e lidas num voltímetro (multímetro marca Norma). Na fig. 1 apresenta-se o esquema da montagem usada.

Usou-se uma microsseringa programável, marca Hamilton, modelo Microlab P, para a adição de pequenos volumes de soluções quer em medições da rapidez de resposta quer nas determinações do limite inferior de resposta linear, que foram feitas pelo método de adição da quantidade conhecida [35, 36].

Nas titulações de soluções de halogenetos com solução padrão do nitrato de prata(I) usou-se uma bureta de pistão, marca Metrohm, modelo E415, para adição do titulante, e cubas da mesma marca, modelo EA 880T, para conter o titulado. No caso de o halogeneto ser o iodeto usou-se uma corrente de azoto para proteger o titulado da oxidação atmosférica.

Os ensaios de avaliação dos eléctrodos foram realizados em vasos de perspex, especialmente desenhados e construídos para o efeito, com paredes duplas e tampas concebidas de forma a permitir manter dentro da solução até seis eléctrodos simultaneamente; a temperatura foi mantida a $25,0 \pm 0,2^\circ\text{C}$ por circulação de água termostatada (termóstato com circulação marca Heidolph, modelo T51).

Para ensaios comparativos foram usados os seguintes eléctrodos selectivos comerciais: Orion 94-17A e Philips IS550Cl, de anião cloreto; Orion 94-35A e Philips IS550Br, de anião brometo; Orion 94-53A e Philips IS550I, de anião iodeto. Os eléctrodos foram utilizados cumprindo as instruções dos fabricantes [46, 47].

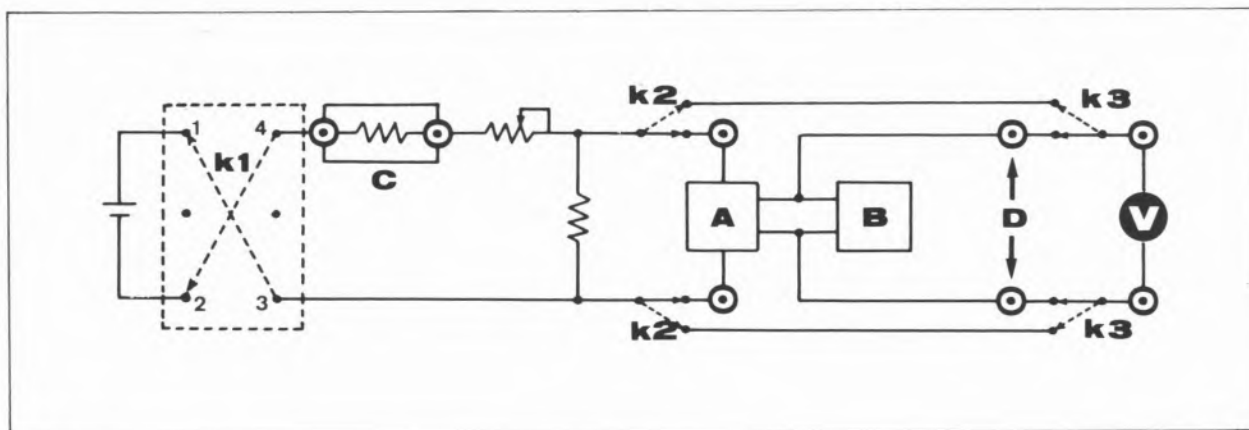


Fig. 1

Montagem usada para a determinação de velocidade de resposta dos eléctrodos: K_1 — inversor de polaridade; K_2 — Comutador (voltímetro/alta impedância); K_3 — comutador (regis-

tador/malha das resistências); A — unidade de alta impedância; B — registador; C — caixa de resistências; D — saída da alta impedância; V — multímetro (voltímetro)

As medições de pH foram realizadas com um eléctrodo de vidro Philips GAH 110.

Os eléctrodos de referência usados foram do mesmo tipo que em [1], cheios com as mesmas soluções.

2.2 — REAGENTES E SOLUÇÕES

Utilizaram-se reagentes de qualidade «p.a.» ou semelhante, sem terem sido submetidos a qualquer purificação adicional.

A água utilizada na preparação de todas as soluções foi desionizada e bidestilada.

As soluções de nitrato de prata(I) foram obtidas por diluições sucessivas a partir de uma solução mais concentrada, previamente titulada potenciométricamente com uma solução padrão de cloreto de sódio ou, alternativamente, como em [1].

As soluções padrão de cloreto de sódio foram obtidas por diluições sucessivas a partir de ampolas títrol (Merck) e as soluções de brometo de sódio a partir de soluções padrão da marca Radiometer (0,100 M) ou a partir de uma solução de concentração aproximadamente 0,1 M, previamente titulada potenciométricamente com nitrato de prata(I) padrão. As soluções padrão de iodeto foram preparadas diariamente a partir de uma solução concentrada, ela própria preparada diariamente e titulada potenciométricamente com nitrato de prata(I) padrão.

2.3 — MONTAGEM DOS ELÉCTRODOS

PREPARAÇÃO DOS SENSORES. Usaram-se como sensores misturas 1:1 de sulfureto de prata(I) e de halogeneto de prata(I), preparadas segundo o seguinte processo, semelhante ao usado por Ruzicka [45]: uma solução obtida por mistura de volumes iguais de soluções 0,1 M em Na_2S e em NaX (X = halogeneto) foi adicionada lentamente ao volume de solução de AgNO_3 0,1 M necessário para precipitar completamente os dois aniões enquanto esta era agitada energeticamente; deixou-se o precipitado obtido sob agitação enérgica durante meia hora e, após repouso e decantação do líquido, lavou-se o sólido obtido várias vezes com água desionizada e bidestilada, filtrou-se e secou-se durante 24 horas em estufa a cerca de 100°C ; o sólido foi, depois, triturado, sendo conservado em exsiccador com gel de sílica até à utilização.

CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS. Foi realizada fundamentalmente segundo a técnica descrita em [1], usando a mesma resina condutora tipo epoxy EPO TEK 410; procurou-se melhorar a técnica de construção conforme é mencionado adiante. Usaram-se corpos de perspex e de vidro, estes últimos em unidades para utilização neste Departamento em trabalhos de rotina em que estão presentes solventes orgânicos, que atacam o primeiro material em maior ou menor extensão. Passou-se a usar cola de perspex para fechar os tubos na parte superior.

SUBSTITUIÇÃO DO SENSOR. Verificou-se que o tipo e materiais de construção utilizados permitem modificar facilmente a função para que um eléctrodo foi construído ou recuperar completamente o corpo de um eléctrodo quando a sua superfície sensora se deteriora. Para este fim retira-se completamente o sensor, por exemplo com o recuperador de superfícies marca Radiometer, ref. D720, ou lixando completamente a superfície, aplica-se sobre a superfície de resina exposta uma camada fresca de resina e forra-se com o novo sensor. Depois deixa-se endurecer, procedendo como foi descrito anteriormente [1].

POLIMENTO DO SENSOR. Procurou-se, também, melhorar a técnica de construção de modo a obter unidades cujas membranas fossem susceptíveis de recuperação por polimento. Para este fim, usaram-se exclusivamente corpos de perspex e adoptou-se o processo seguinte: na primeira aplicação de resina condutora ao corpo do eléctrodo não se enche o tubo até à sua extremidade, deixando-se uma pequena cavidade de 3 a 4 mm da altura para encher aquando da segunda aplicação de resina condutora, imediatamente antes da fixação do sensor. Este é aplicado do seguinte modo: deixa-se cair o sensor, tão finamente pulverizado quanto possível, sobre a resina fresca (corpo do eléctrodo próximo da vertical), e inverte-se, depois, o corpo do eléctrodo para rejeitar o excesso de sensor não fixado à resina; repete-se a operação as vezes necessárias para obter uma cobertura completa e tão uniforme quanto possível da resina. Provoca-se, em seguida, o endurecimento, para o que se coloca o eléctrodo cerca de duas horas em estufa a 100°C.

O polimento é efectuado pelo processo seguinte: fricciona-se suavemente o extremo do eléctrodo numa placa de vidro um pouco áspero, apropriado para este fim, para obter uma primeira regularização grosseira; em seguida, faz-se um polimento mais fino com papel de polimento (marca Orion, ref. 94-82-01).

2.4 — AVALIAÇÃO DOS ELÉCTRODOS

Para a avaliação completa das características de resposta dos eléctrodos fizeram-se as experiências que a seguir se relatam brevemente. As curvas de calibração e os diagramas de Reilly foram determinadas em paralelo para eléctrodos por nós prepa-

rados e para eléctrodos selectivos comerciais das marcas Philips e Orion (ver 2.1) referentes às mesmas espécies primárias. Fizeram-se também ensaios de determinação da rapidez de resposta (curvas de variação do potencial com o tempo) destes eléctrodos, simultaneamente com os eléctrodos por nós preparados.

RESPOSTA A CATIÃO PRATA(I) E AO HALOGENETO CONSTITUINTE DO SENSOR: CURVAS DE CALIBRAÇÃO. Para a zona de concentrações mais elevadas, usou-se o processo descrito em [1]; as soluções necessárias foram obtidas por diluições sucessivas de uma solução padrão cerca de 0,1 m em AgNO_3 ou NaX.

Para a determinação do limite inferior de resposta linear, mergulharam-se os eléctrodos em água ou no electrólito inerte usado para fixar a força iónica, a que se adicionou solução padrão da espécie em causa com a microsseringa; esta técnica permite fazer cómoda e facilmente medições com precisão suficiente a partir de concentrações da ordem de 10^{-7}M (por exemplo, adição de 10 μl de solução padrão 10^{-3}M a 100 cm^3 de titulado, até concentrações da ordem de 10^{-4} — 10^{-3}M (o que implica mudança de titulante para uma solução mais concentrada). Para obter concentrações superiores a microsseringa pode ser substituída por uma microbureta como em [1]. O uso da microsseringa foi particularmente útil nas calibrações envolvendo iodeto, por permitir proteger eficazmente as soluções adicionadas do oxigénio atmosférico; neste caso manteve-se uma corrente de azoto a passar através do titulado durante todo o ensaio.

Para os ensaios efectuados com soluções sem força iónica ajustada os valores da actividade em cada ponto foram calculados recorrendo à equação de Debye-Huckel simplificada, como em [1].

RAPIDEZ DE RESPOSTA: CURVAS DE VARIAÇÃO DO POTENCIAL COM O TEMPO. A rapidez de resposta dos eléctrodos selectivos de cloreto e de brometo foi determinada registando a variação da diferença de potencial entre o eléctrodo selectivo e o eléctrodo de referência quando se mudou o conjunto de uma solução com uma determinada concentração no ião primário para outra solução de composição análoga mas com concentração diferente nesse ião. A técnica usada foi a seguinte: mergulharam-se os eléctrodos numa solução $5 \times 10^{-3}\text{M}$ no ião primário e deixou-se estabilizar a diferença de potencial; segui-

damente, depois de secos com papel absorvente, mudaram-se para uma solução 10^{-1} , 10^{-2} , 10^{-3} ou 10^{-4} M no mesmo ião, accionando-se o registador no momento da imersão. A força iónica das soluções foi fixada a 0,1 M com KNO_3 .

No caso dos eléctrodos selectivos de iodeto teve de se usar outra técnica devido à instabilidade das soluções deste anião relativamente ao oxigénio atmosférico. Os eléctrodos foram mergulhados numa solução de concentração baixa em anião iodeto, accionou-se o registador, e aguardou-se o tempo suficiente para a diferença de potencial estabilizar. Em seguida, adicionou-se à solução, com a microseringa, um volume conveniente de uma solução mais concentrada do mesmo anião, obtendo-se o registo da curva de variação da diferença de potencial; repetiu-se o procedimento sucessivas vezes, depois da estabilização da diferença de potencial após cada adição. As operações foram realizadas com corrente de azoto a borbulhar no titulado para impedir a oxidação de iodeto.

INFLUÊNCIA DO PH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS: DIAGRAMAS DE REILLEY. Estas determinações foram efectuadas do modo seguinte: imergiram-se os eléctrodos em soluções de concentração constante (10^{-1} e 10^{-3} M) no ião principal (com força iónica fixada 0,1 M com KNO_3 ou HNO_3) e fez-se variar o pH por adição de volumes extremamente pequenos de soluções de KOH ou HNO_3 muito concentradas, a fim de manter praticamente constante o volume da solução e desta forma garantir que a concentração do ião principal se mantivesse constante; após cada adição, mediu-se o pH e a diferença de potencial.

AVALIAÇÃO DA EXTENSÃO DE INTERFERÊNCIAS: DETERMINAÇÃO DOS COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS. Determinaram-se experimentalmente estes coeficientes pelo método das soluções misturadas, em que se mantém fixa a concentração do ião primário (X) e se varia a do ião interferente (Y) [48].

Usou-se a técnica seguinte: mergulharam-se os eléctrodos numa solução do ião primário (concentração c_X , força iónica ajustada a 0,1 M com KNO_3) e deixou-se estabilizar; a esta solução foi-se adicionando (microseringa ou microbureta) uma solução do ião interferente que continha a mesma concentração de ião primário, c_X , que a primeira solução, e uma concentração conveniente de electrólito inerte para garantir a manutenção da força iónica a 0,1 M após a

adição (de modo que a única alteração sentida pelo eléctrodo fosse a da variação de concentração da espécie interferente) e mediu-se a variação da diferença de potencial entre os eléctrodos em função da concentração do ião interferente. As curvas obtidas apresentam duas zonas rectilíneas (fig. 6) cujos prolongamentos se intersectam num ponto que corresponde à concentração do ião interferente, c_Y , que provoca no eléctrodo o mesmo potencial que este apresenta quando mergulhado numa solução do ião primário nas condições e à concentração fixadas. Como no caso presente quer o ião primário quer o ião interferente têm carga unitária, o coeficiente de selectividade potenciométrico é dado por $K_{X,Y}^{\text{POT}} = c_X/c_Y$ (ver a seguir).

2.5 — CÁLCULOS

Os valores dos potenciais normais, E^0 , e do declive, s , da equação de Nernst foram calculados a partir das calibrações como no trabalho anterior [1]. Os valores apresentados são valores médios referentes a quatro unidades, calculados pelo processo indicado em [1]. Os valores experimentais dos potenciais normais obtidos por regressão linear referem-se ao eléctrodo de referência usado; para obter valores referidos ao eléctrodo normal de hidrogénio tem de se lhe adicionar a correcção + 242,0 mV [1].

O coeficiente de selectividade potenciométrico $K_{X,Y}^{\text{POT}}$, supondo a existência na solução do ião primário, X, de uma única espécie interferente, Y, é definido a partir da «equação de Nernst modificada» ou «equação de Nikolsky»

$$E = \text{const} + 2303(RT/Z_X F) \log [a_X + K_{X,Y}^{\text{POT}} a_Y^{Z_X/Z_Y}] \quad (1)$$

em que E é o valor experimental da diferença de potencial (em mV), R a constante dos gases perfeitos, T a temperatura termodinâmica (em K), F a constante de Faraday, a_X e a_Y as actividades do ião primário e do ião interferente, respectivamente, e Z_X e Z_Y as respectivas cargas (com sinal). A parcela constante inclui o potencial normal do eléctrodo selectivo, o potencial do eléctrodo da referência e o potencial de junção (expressos em mV). No método das soluções misturadas [48] o coeficiente de selectividade potenciométrico é determinado procurando a actividade do ião interferente que (na ausência do

ião primário, $a_x = 0$) provoca a mesma diferença de potencial que uma actividade fixada do ião primário, a_x (na ausência de interferente, $a_y = 0$), isto é, que satisfaz a

$$E_y = E_x,$$

com

$$E_x = \text{const} + s \log a_x$$

e

$$E_y = \text{const} + s \log (K_{x,y}^{\text{POT}} a_y^{z_x/z_y}),$$

A igualdade anterior implica

$$a_x = K_{x,y}^{\text{POT}} a_y^{z_x/z_y},$$

e atendendo a que no caso presente dos iões primário e interferente são halogenetos ($Z_x = Z_y = -1$) e a que os coeficientes de actividade para os diversos halogenetos a $I = 0,1 \text{ M}$ são semelhantes [49], vem, simplesmente,

$$K_{x,y}^{\text{POT}} = \frac{c_x}{c_y} \quad (2)$$

em que c_x e c_y são as concentrações molares das espécies em jogo.

3 — RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

3.1 — APERFEIÇOAMENTO DA TÉCNICA DE CONSTRUÇÃO DOS ELÉCTRODOS

A técnica de construção usada inicialmente na construção dos eléctrodos selectivos de halogenetos foi a descrita anteriormente [1] e consistiu na aplicação directa do sensor sobre o suporte de resina condutora, sem qualquer tratamento adicional. Verificou-se que os eléctrodos obtidos, tal como se observou [1] para o eléctrodo de sulfureto de prata(I), apresentavam um tempo de resposta ligeiramente mais longo que o das unidades comerciais Orion correspondentes, embora apenas no caso de os eléctrodos serem submetidos a variações apreciáveis de concentrações, no sentido decrescente, a baixas concentrações. Esta desvantagem pode ser atribuída ao facto de a técnica de construção usada não possibilitar a obtenção de superfícies de membrana tão lisas quanto necessário para não provocar a retenção de pequenos volumes de solução; quando se muda o eléctrodo de solução, a homogeneização da camada de líquido à superfície da membrana demora um certo tempo, o que aumenta o período de tempo necessário para se atingir novo estado de equilíbrio entre

a membrana e a solução, isto é, diminui a rapidez de resposta.

Por estas razões, utilizando a técnica descrita em 2.3, passaram-se a preparar eléctrodos com membrana polida. Verificou-se, porém, que estas unidades apresentam um comportamento perfeitamente idêntico ao das correspondentes unidades não polidas, quer em termos de rapidez de resposta, quer em termos de curvas de calibração (declive e limite inferior de resposta linear). Em face deste resultado, pode-se concluir que o polimento, tal como é realizado, não elimina completamente as diferenças de rapidez de resposta referidas atrás, certamente porque não se atingiu o grau de perfeição requerido; note-se, porém, que poderá haver outras causas para a relativa lentidão de resposta observada, decorrentes da própria estrutura dos eléctrodos e do papel desempenhado pela base de resina condutora no seu funcionamento.

Embora em termos de características dinâmicas de resposta a alteração na técnica de construção não tivesse êxito, em termos de operacionalidade prática os progressos são muito significativos: a renovação da membrana por polimento quando ocorre o seu envenenamento (ou perda de qualidades por simples envelhecimento) é um requisito importante para se conseguir eléctrodos duráveis. O polimento foi usado com êxito, por exemplo, nas medições dos coeficientes de selectividade potenciométricos, em que, em parte dos ensaios, a membrana era envenenada por deposição de um precipitado de halogeneto de prata mais insolúvel do que o nela existente (ver discussão adiante).

Verificou-se, também, que os eléctrodos eram recuperáveis por aplicação de nova camada de sensor, após remoção da primitiva, quando esta já não podia ser renovada por polimento (ver 2.3). Este facto não só aumenta a economia de construção e utilização dos eléctrodos como também abre perspectivas quanto à sua versatilidade: um mesmo corpo de eléctrodo pode ser activado sucessivamente com vários sensores e; portanto, ser utilizado como eléctrodo selectivo de várias espécies, como os eléctrodos da marca Radiometer, modelo Ruzicka Selectrode [44, 45]. Note-se, porém, que a operação de mudança de sensor nos eléctrodos de resina condutora por nós preparados é, no estado actual do seu desenvolvimento, ligeiramente mais trabalhosa e demorada que nestes últimos.

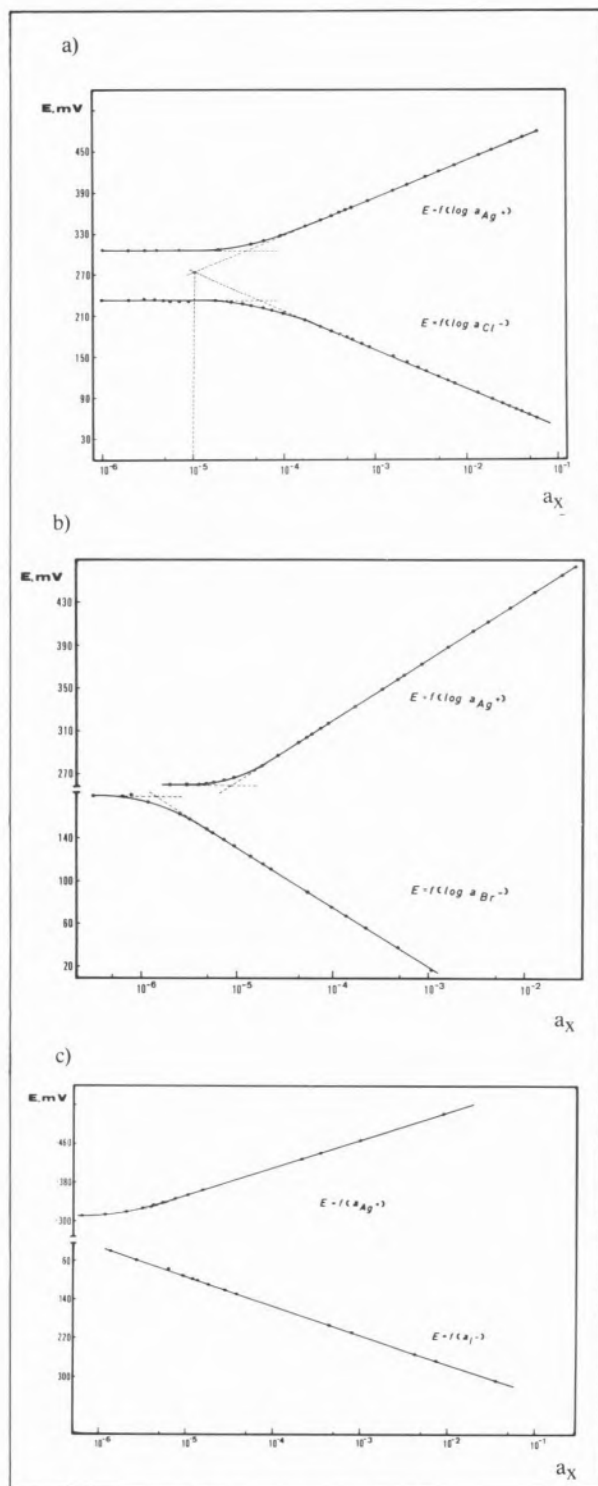


Fig. 2

Curvas de calibração típicas para as respostas dos eléctrodos selectivos de resina condutora de a) cloreto, b) brometo, e c) iodeto, ao respectivo anião e a catião prata(I). As determinações foram realizadas com soluções puras de halogeneto de sódio e $AgNO_3$, respectivamente

3.2 — CARACTERÍSTICAS DAS CURVAS DE CALIBRAÇÃO

Na fig. 2 apresentam-se curvas de calibração para eléctrodos selectivos de cloreto, brometo e iodeto, respectivamente. Nas Tabelas 1, 2 e 3 incluem-se resultados obtidos na determinação das características de resposta dos eléctrodos ao respectivo halogeneto e a catião prata(I).

REPRODUTIBILIDADE DAS UNIDADES E ESTABILIDADE DAS RESPECTIVAS RESPOSTAS. A técnica empregue permitiu obter, em geral, unidades de características praticamente constantes, cujas respostas se mantêm estáveis no tempo durante longos períodos. Estes factos foram confirmados fazendo calibrações, em paralelo, de várias unidades do eléctrodo selectivo de resina condutora de cada halogeneto e dos eléctrodos comerciais correspondentes, e repetindo-as ao longo de vários dias ou meses, como em trabalho anterior [1].

É de notar que quer os eléctrodos de resina condutora quer os eléctrodos comerciais Orion e Philips de iodeto apresentam, quando novos, um comportamento semelhante ao dos eléctrodos Radiometer Selectrode de Ruzicka quando activados com sensores do tipo dos utilizados neste trabalho [45]: a sua resposta ao anião iodeto é caracterizada por um «excesso de sensibilidade», traduzida por valores para o declive da ordem dos $-62\text{mV}/\text{década}$ de concentração, nitidamente superior ao teórico, sendo o desvio entre os valores observados e os esperados mais acentuado a níveis mais baixos da concentração em iodeto. Este comportamento é demonstrado na Tabela 1, em que se apresentam os parâmetros de calibração de três eléctrodos de iodeto de resina condutora, um dos quais (unidade C) sem uso ou condicionamento anterior; os declives para esta unidade são nitidamente superiores aos das outras duas unidades, que já tinham sido usadas previamente ou condicionadas por imersão em solução de anião iodeto. Este comportamento é atribuído [45] a excesso de catião prata(I) à superfície da membrana relativamente à quantidade correspondente ao produto de solubilidade e desaparece à medida que se repetem as calibrações (alternativamente, pode ser eliminado por imersão do eléctrodo numa solução de iodeto).

Na Tabela 2 apresentam-se os parâmetros de calibração (de resposta ao respectivo halogeneto) de

Tabela 1

Avaliação da variação com o tempo das respostas a iodeto de três unidades do eléctrodo de iodeto de resina condutora, uma das quais (C) não foi usada nem condicionada previamente (a)

Tempo (dias)	Unidade A ^(b)			Unidade B ^(c)				Unidade C				
	Calibração			Calibração				Calibração				
	s	E ^{o(f)}	R ^(g)	E ^(e,f) _{a₁}	s	E ^{o(f)}	R ^(g)	E ^(e,f) _{a₁}	s	E ^{o(f)}	R ^(g)	E ^(e,f) _{a₁}
0	-57,9	-388,6	0,99999	-272,7	-57,5	-385,9	0,99999	-270,9	-62,3	-395,3	0,99919	-270,8
1	-59,5	-400,0	9	-281,0	-58,7	-391,1	87	-273,6	-60,6	-398,4	93	-277,2
2	-57,0	-380,8	2	-266,7	-57,1	-379,1	21	-264,8	-63,3	-390,6	69	-264,0
3	-60,2	-394,9	64	-274,4	-59,7	-389,3	72	-269,9	-61,5	-394,2	31	-271,3
4	-57,8	-389,2	9	-273,6	-57,6	-385,1	85	-270,0	-63,0	-396,6	80	-270,4

(a) Ensaios em soluções puras de iodeto de sódio, sob azoto.

(b) Foram omitidas calibrações prévias em que se obteve um declive superior.

(c) Condicionado previamente em solução de iodeto durante cerca de um mês.

(e) Diferença de potencial correspondente a $a_1 = 1,00 \times 10^{-2}$ M lido da calibração.

(f) Relativo ao eléctrodo de referência utilizado, expresso em mV.

(g) Coeficiente de correlação do ajuste; excepto para o primeiro valor, apresentam-se só os algarismos diferentes de 9.

Tabela 2

Avaliação da variação com o tempo das respostas ao respectivo ião primário de pares de unidades dos eléctrodos selectivos de cloreto e brometo de resina condutora e dos correspondentes eléctrodos Orion^(a)

Tempo (dias)	Resina condutora, unidade A			Resina condutora, unidade B			Orion					
	Calibração			Calibração			Calibração					
	s	E ^{o(c)}	R ^(d)	E ^(b,c) _{a_X}	s	E ^{o(c)}	R ^(d)	E ^(b,c) _{a_X}	s	E ^{o(c)}	R ^(d)	E ^(b,c) _{a_X}
Eléctrodo de cloreto												
0	-58,7	-14,7	0,99992	102,6	-59,6	-15,2	0,99989	104,1	-60,2	-15,0	0,99995	105,5
1	-57,7	-14,6	6	101,7	-57,7	-14,1	5	101,3	-59,4	-15,3	8	103,5
2	-57,6	-12,7	6	102,5	-58,1	-13,7	6	102,5	-59,5	-14,9	9	104,2
8	-55,8	-10,9	85	100,7	-56,9	-12,1	0	101,6	-58,9	-13,7	9	104,1
9	-57,0	-12,3	5	101,6	-57,8	-13,6	9	102,0	-59,2	-13,5	8	104,9
10	-56,0	-11,0	87	100,9	-56,8	-11,9	7	101,7	-58,9	-13,9	9	104,0
Eléctrodo de brometo												
Modelo 94-17A												
0	-60,0	-168,7	9,99999	-48,8	-59,9	-170,7	0,99999	-50,9	-59,9	-170,7	0,99999	-50,9
3	-58,6	-168,5	9	-50,9	-58,7	-169,2	8	-51,3	-58,7	-169,2	8	-51,3
4	-58,5	-167,2	8	-49,9	-58,7	-171,5	8	-51,1	-58,7	-168,8	8	-51,1
129	-56,4	-164,4	4	-51,6	-57,0	-162,9	6	-48,8	-57,0	-162,9	6	-48,8
136	-58,1	-167,7	87	-51,6	-57,9	-165,4	84	-49,6	-57,9	-165,4	84	-49,6
139	-57,8	-164,5	20	-48,8	-56,2	-159,3	46	-47,0	-56,2	-159,3	46	-47,0
143	-58,7	-170,5	5	-53,1	-56,6	-165,4	5	-52,2	-56,6	-165,4	5	-52,2
Modelo 94-35A												

(a) Ensaios com soluções puras de halogeneto de sódio.

(b) Diferença de potencial correspondente a $a_X = 1,00 \times 10^{-2}$ M lido da calibração (X^- ião primário).

(c) Ver nota f) da Tabela 1.

(d) Ver nota g) da Tabela 1.

pares de eléctrodos de resina condutora e do eléctrodo Orion de cloreto (parte superior da tabela) e de brometo (parte inferior da tabela) e respectivos potenciais de resposta a soluções do halogeneto com actividade $a_X = 1,00 \times 10^{-2} M$, lidos nas calibrações. Os valores apresentados são típicos dos resultados obtidos nestas experiências, e o seu significado foi já discutido em pormenor no trabalho anterior de avaliação do eléctrodo de resina condutora de sulfureto de prata(I) [1]. Pode ver-se, por exemplo, que para cada par de eléctrodos de resina condutora a resposta a actividade do ião primário igual a $1,00 \times 10^{-2} M$ raramente varia mais do que 1 ou 2 mV; as diferenças para a resposta do respectivo eléctrodo Orion são, também, desta ordem de grandeza. No que respeita às características de resposta nernstiana dos eléctrodos de resina condutora não se nota qualquer alteração sistemática com o tempo, quer quanto aos valores em si, quer quanto à dispersão dos resultados [1]. A qualidade de resposta é, também, semelhante à dos eléctrodos Orion ensaiados paralelamente.

Para o eléctrodo de iodeto verificou-se que a reprodutibilidade das unidades construídas entre si era ligeiramente inferior à encontrada nos eléctrodos de cloreto ou de brometo, o mesmo sucedendo com a estabilidade de resposta das unidades individuais ao longo de vários dias. Esta variabilidade de valores faz-se sentir mais nos valores lidos e no potencial normal do que propriamente no declive; este facto é demonstrado pelos dados fornecidos na Tabela 1 para as unidades A e B. Deve-se notar que a variação de valores é relativamente ligeira (da ordem da dezena de milivolts) e não constitui qualquer limitação à utilização prática do eléctrodo para fins analíticos, em trabalhos de rotina, uma vez que haja o cuidado de realizar calibrações diárias. Aliás, com os eléctrodos de iodeto comerciais ensaiados em paralelo aos da resina condutora foi encontrado comportamento análogo ao longo do tempo.

Embora a ocorrência de oxidação de iodeto em solução pelo oxigénio do ar quando se manejam as respectivas soluções para realizar as calibrações (apesar das precauções tomadas contra a oxidação), possa contribuir para o abaixamento da qualidade dos resultados dos eléctrodos de iodeto no que respeita à sua reprodutibilidade, não deve ser esta a causa dos fenómenos observados. A maior instabilidade dos eléctrodos de iodeto relativamente aos de

cloreto e brometo deve resultar de diferenças no que diz respeito à estrutura dos respectivos sensores sólidos, embora possam ser apontadas, também, outras causas para o fenómeno. É de notar que, enquanto o cloreto de prata(I) e o brometo de prata(I) cristalizam com a estrutura do cloreto de sódio, o iodeto de prata(I) só adopta esta estrutura sob pressão, cristalizando vulgarmente nas estruturas da blenda (forma γ) ou da wurtzite (forma β), a primeira das quais é metaestável [50]. VESELEY [51] observou diferenças de resposta a iodeto entre eléctrodos cujas membranas de pastilha prensada eram constituídas por uma destas duas formas diferentes de iodeto de prata(I) e alteração da resposta à medida que a primeira forma se transformava na segunda; observou, ainda, que o uso de mistura de iodeto de prata(I) e sulfureto de prata(I) como sensor proporcionava uma maior estabilidade de resposta que o de iodeto de prata(I) isolado, cujas pastilhas prensadas nem sequer são mecanicamente estáveis [39]. As qualidades superiores dos sensores formados por mistura dos dois sais são atribuídas à formação do composto Ag_3IS , que é suportada pelo facto de a condutividade eléctrica da mistura ser bastante elevada [51]. Verificou-se, porém, que a sensibilidade à luz deste composto não se mostra inferior à do iodeto de prata(I) e que se manifesta mais em soluções de iodeto do que em soluções de catião prata(I) [51, 52]. No caso do eléctrodo selectivo de iodeto, em contraste com os de cloreto e brometo, a única vantagem da utilização de mistura de sulfureto de prata(I) e halogeneto de prata(I) como sensor parece ser, portanto, o aumento da estabilidade de resposta (a par da estabilização mecânica da membrana, se esta for de pastilha prensada [39]). VESELEY [51] verificou, ainda, que a qualidade de resposta dos eléctrodos por ele construídos, com o sensor formado por mistura dos dois sais, aumentava com a pressão de preparação da pastilha para a membrana, sendo de 5000-8000 kp/cm² a pressão mínima para obter eléctrodos de boa qualidade. Os eléctrodos obtidos eram de qualidade comparável à dos eléctrodos Orion 94-53 (com referência interna) e 94-53A (com contacto metálico directo sobre a membrana). VESELEY [51] refere, ainda, que a variabilidade de resposta observada com este último eléctrodo resulta de polarização da interface entre o condutor iónico e o condutor metálico. RUZICKA e LAMM, por sua vez, verifi-

caram [45] que, fundindo as misturas de halogeneto de prata(I) e sulfureto de prata(I) após a sua precipitação, se obtinha, quando elas eram usadas como sensores sobre eléctrodos de grafite hidrofobizada, maior estabilidade de resposta ao respectivo halogeneto durante um período de tempo mais prolongado.

O conjunto destas observações sugere, portanto, que os problemas de relativa irreprodutibilidade de resposta observados para os eléctrodos de iodeto com sensor constituído por mistura do sal de prata(I) deste anião e sulfureto de prata(I) podem ser atribuídos a três causas: *a*) diferenças ou alterações na estrutura cristalina do sensor sólido (e, obviamente, na sua composição exacta); *b*) polarização no contacto entre o condutor iónico e o condutor metálico; *c*) fotossensibilidade, devido a surgirem potenciais fotoeléctricos dependentes da intensidade de iluminação. Os resultados até agora obtidos com o eléctrodo selectivo de resina condutora de iodeto não permitem tirar conclusões sobre a importância relativa destes três factores. Por exemplo, embora se tenha verificado experimentalmente que a variabilidade da resposta se mantinha mesmo quando as calibrações eram realizadas ao abrigo da luz, não se tomaram quaisquer precauções a este respeito quando se prepararam os eléctrodos nem na sua conservação, pelo que não se po-

dem tirar conclusões definitivas. Quanto à polarização no contacto entre o condutor iónico e o condutor metálico é de notar que, nos eléctrodos por nós preparados, esse contacto é realizado através da resina condutora de prata e que nos eléctrodos de cloreto e brometo, que são montados precisamente do mesmo modo que os de iodeto, não surge qualquer problema de variabilidade de resultados; isto não prova, porém, que, no caso do eléctrodo de iodeto, a referida polarização não seja a causa da variabilidade. Nada se sabe, também, quanto à natureza estrutural da mistura de iodeto de prata(I) e sulfureto de prata(I), mais precisamente, do composto Ag_3IS , em particular se pode existir em mais do que uma forma cristalográfica. Em conclusão, o comportamento do eléctrodo de iodeto quanto à variabilidade de resposta merece investigação mais detalhada.

RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS A CATIÃO DE PRATA(I). Verificou-se experimentalmente (Tabela 3) que os eléctrodos de resina condutora de cloreto, brometo e iodeto, bem como o eléctrodo de sulfureto anteriormente preparado [1], quando ensaiados em soluções de catião prata(I), apresentavam respostas concordantes (a menos de 2 ou 3 mV). As respostas eram também concordantes com as dos eléctrodos comerciais correspondentes ensaiados paralelamente (na Tabela 3 incluem-se resultados para os eléctrodos

Tabela 3
Resposta a catião prata(I) dos eléctrodos selectivos de sulfureto, cloreto, brometo e iodeto de resina condutora e das correspondentes unidades Orion^(a,b,c)

a_{Ag^+}	<i>E</i> , mV.							
	Eléctrodos de resina condutora				Eléctrodos Orion			
	Sulfureto	Cloreto	Brometo	Iodeto	Cloreto, 94-17A	Brometo, 94-35A	Iodeto, 94-53A	
$5,98 \times 10^{-5}$	308,5	309,9	307,9	306,6	310,2	310,0	310,5	
$9,07 \times 10^{-5}$	320,5	320,1	318,2	318,8	320,6	320,5	322,8	
$1,70 \times 10^{-4}$	333,8	335,6	333,7	334,6	336,4	336,4	338,7	
$2,49 \times 10^{-4}$	342,5	345,3	343,4	344,8	346,3	346,3	349,0	
$3,26 \times 10^{-4}$	348,6	352,5	350,8	352,0	353,7	353,8	356,2	
$5,48 \times 10^{-4}$	361,4	365,1	363,2	366,5	366,4	366,5	371,0	
$8,26 \times 10^{-4}$	371,4	375,5	373,6	377,2	377,0	377,1	381,9	
$1,54 \times 10^{-3}$	386,5	390,5	388,6	392,7	392,1	392,2	397,8	
$7,20 \times 10^{-3}$	424,1	429,2	427,1	430,4	431,6	431,7	436,6	

(a) Os eléctrodos sensíveis a sulfureto, cloreto e brometo foram ensaiados em paralelo, os ensaios com os eléctrodos de iodeto foram efectuados em separado (cerca de três meses mais tarde).

(b) Ensaios em soluções puras de nitrato de prata(I).

(c) Ver nota *f*) da Tabela 1.

Tabela 4
Valores dos parâmetros de calibração para a resposta a halogeneto do respectivo eléctrodo selectivo^(a)

Eléctrodo	Cloreto		Brometo		Iodeto	
	s	E ^o (b)	s	E ^o (b)	s	E ^o (b)
Resina Condutora ^(c)	- 57,2(0,3)	- 13(1)	- 58,7(0,1)	- 169,3(0,8)	- 58,9(0,6)	- 392(3)
Orion ^(d)	- 59,3(0,5)	- 14,3(0,7)	- 60(2)	- 171(2)	- 60(2)	- 390(6)
Selectrode Ruzicka	- 59,5 ^(e)	- 12 ^(f)	- 59,5 ^(e)	- 165 ^(f)	- 59,5 ^(e)	- 388 ^(f)
Valores teóricos	- 59,2	- 18 ^(g)	- 59,2	- 165 ^(g)	- 59,2	- 391 ^(g)

(a) Os números entre parênteses são os desvios padrões dos valores médios (que os precedem).

(b) Referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos, expresso em mV; adicionar + 242.0 mV para obter valores referidos ao eléctrodo normal de hidrogénio.

(c) Valores médios para quatro unidades; ensaios em soluções puras de halogeneto de sódio.

(d) Valores obtidos neste trabalho com os eléctrodos referidos na tabela 3, ensaios em soluções puras de halogenetos de sódio.

(e) Ref. [45].

(f) Ref. [44].

(g) Ver processo de cálculo no texto.

Orion). O comportamento observado é análogo ao dos eléctrodos Radiometer Selectrode de Ruzicka [25] e será discutido mais adiante.

PARÂMETROS DE CALIBRAÇÃO. Os parâmetros de calibração, s e E^o, da equação de Nernst, referentes aos eléctrodos de resina condutora por nós preparados, são apresentados na Tabela 4. Os valores apresentados são valores médios (incluem-se os respectivos desvios padrões) obtidos a partir de calibrações repetidas de quatro unidades diferentes, tendo os cálculos sido realizados como anteriormente [1]; para abreviar, apresentam-se apenas os resultados finais. Na tabela apresentam-se, também, os valores médios dos parâmetros obtidos neste trabalho em calibrações repetidas de eléctrodos Orion de cloreto, brometo e iodeto com contacto metálico directo sobre a membrana (uma unidade de cada), bem como valores de literatura para os eléctrodos Radiometer Selectrode de Ruzicka [44, 45]. Quanto aos valores teóricos incluídos, veja-se a discussão a seguir.

DECLIVE. Quanto aos valores obtidos para os declives das curvas de calibração dos eléctrodos de halogenetos de resina condutora, nos respectivos intervalos de resposta linear, eles são apenas ligeiramente inferiores ao valor teórico (59,16 mV/década); para os eléctrodos Orion, obtiveram-se, pelo contrário, declives ligeiramente superiores ao teórico. As diferenças encontradas são mínimas e o acordo obtido com o valor teórico é habitual — por

exemplo [53] — pelo que não vale a pena discutir mais este ponto.

POTENCIAL NORMAL. Os valores obtidos para os potenciais normais das curvas de calibração dos eléctrodos de halogenetos de resina condutora (zona de resposta linear) obtidas em resposta aos respectivos halogenetos (Tabela 4) foram de -13(1), -169,3(0,8) e -392(3) para os eléctrodos de cloreto, brometo e iodeto, respectivamente (os números entre parênteses são os desvios padrões dos correspondentes valores). Para os potenciais normais dos eléctrodos Orion obtiveram-se (Tabela 4) valores respectivamente iguais (a menos de 2 mV) aos dos eléctrodos de resina condutora. Quaisquer destes valores são, também, muito próximos dos obtidos por Ruzicka [44] para eléctrodos cuja base de aplicação do sensor é constituída por grafite hidrofobizada.

Os valores teóricos de potenciais normais incluídos na tabela foram calculados por

$$E^o = E^o_{Ag+/Ag} + 2303(RT/F)\log K_{so} \quad (3)$$

em que K_{so} é o produto de solubilidade do halogeneto de prata usado no sensor. Usaram-se os valores de produtos de solubilidade [54, 55] apresentados na Tabela 7 adiante (e E^o_{Ag+/Ag} = 799 mV relativamente ao eléctrodo normal de hidrogénio, ou seja, E^o_{Ag+/Ag} = 557 mV relativamente ao eléctrodo saturado de calomelanos). Os valores calculados obtidos por Ruzicka [44, 45] são ligeiramente diferentes porque se utilizou neste trabalho um conjunto de valores de produtos de solubilidade [54, 55] diferente do usado por este autor.

Do acordo entre os valores experimentais e os valores calculados pode-se concluir que os eléctrodos de resina condutora por nós preparados (e os eléctrodos Orion com contacto metálico directo sobre a membrana, com os quais se fizeram determinações em paralelo), se comportam como eléctrodos de segunda espécie. Este facto está aliás, relacionado com o de os eléctrodos selectivos para os três halogenetos responderem exactamente do mesmo modo a catião prata(I), conforme já foi mencionado. Para as calibrações de resposta a catião prata(I) obtiveram-se os seguintes potenciais normais, referidos ao eléctrodo saturado de calomelanos: cloreto, 563(1) mV; brometo, 552(5) mV, e iodeto, 559(4) mV. Estes valores estão em razoável acordo com o valor de potencial normal para o par catião prata(I)/prata, $E^{\circ}_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = 557 \text{ mV}$ (relativamente ao mesmo eléctrodo).

Esta concordância de resultados merece ser discutida com um pouco mais de pormenor porquanto a teoria prevê [56, 57] que, quando o eléctrodo de referência interno de um eléctrodo selectivo de sensor de halogeneto de prata(I) (misturado, eventualmente, com sulfureto de prata(I)), é substituído por um contacto metálico directo com a membrana, estabelecido por um material que não seja prata, embora o eléctrodo responda como um eléctrodo de segunda espécie, nem sempre o respectivo potencial normal é o do verdadeiro eléctrodo de segunda espécie. Este comportamento resulta de a extensão dos defeitos de rede afectar a actividade da prata no sensor. Para cada halogeneto a extensão destes defeitos tem limites: na fórmula $\text{Ag}_{1+\delta} \text{X}$, δ pode ser negativo (excesso de halogéneo) ou positivo (excesso de prata), mas em cada caso, em situações de equilíbrio, nunca pode exceder, em valor absoluto, valores limites que correspondem à saturação em halogéneo ou em prata, respectivamente, e à presença de estes elementos puros no sólido. A estas situações extremas correspondem actividades unitárias de halogéneo ou de prata, respectivamente, para as intermédias estas actividades são inferiores à unidade. Num contacto interno em que o halogeneto de prata(I) é posto em contacto com um metal mais nobre que a prata no que respeita à formação do respectivo halogeneto, surge um potencial em resultado de permuta exclusivamente de electrões [57], cujo valor depende da actividade de prata no halogeneto de prata(I), isto é, da com-

posição deste. Em consequência desse potencial, o potencial normal do eléctrodo é diferente do do eléctrodo de segunda espécie $\text{Ag}/\text{AgX}, \text{X}(\text{sol})$, no qual a composição do halogeneto de prata(I) sólido não tem qualquer influência, pois este serve apenas para assegurar o perfeito equilíbrio de solubilidade com os iões prata(I) e halogeneto em solução, à superfície do eléctrodo: a actividade de prata na interface é sempre unitária. A extensão da diferença entre os potenciais normais do eléctrodo selectivo e do eléctrodo de segunda espécie pode atingir algumas centenas de milivolts, segundo a teoria prevê e se confirma experimentalmente [57].

Quando o contacto interno do eléctrodo selectivo for realizado por um fio de prata, ocorre difusão do metal para a rede cristalina do sensor até se obter saturação no metal e se atingir actividade de prata unitária (se existir inicialmente excesso de halogéneo começará por ocorrer a sua eliminação por reacção química). Em consequência o potencial normal do eléctrodo selectivo coincide com o do eléctrodo de segunda espécie. Segundo BAILEY [58], esta situação é a encontrada em quase todos os eléctrodos selectivos de halogenetos comerciais sem referência interna; os valores obtidos por nós (Tabela 4) para os potenciais normais dos eléctrodos Orion confirmam o facto.

No que respeita aos eléctrodos de resina condutora por nós preparados, o contacto eléctrico interno é realizado pela resina condutora de prata que serve de suporte à camada exterior do sensor. A coincidência observada (Tabela 4) entre os respectivos potenciais normais e os dos correspondentes eléctrodos de segunda espécie sugere, portanto, que a resina condutora funciona como um contacto de prata metálica, confirmando a conclusão a que se chegou no estudo do eléctrodo de sulfureto de prata(I) [1].

Note-se ainda, que, no caso dos eléctrodos Radiometer Selectrode de RUIZICKA [44, 45] é observada a mesma coincidência de valores, o que sugere a saturação dos sensores com prata metálica; como na preparação do sensor se realizou a sua fusão [45], é de admitir que neste processo ocorra redução de catião prata(I) a metal. É interessante referir que, para os eléctrodos de iodeto, RUIZICKA refere [45] que obteve potencial (e , presumivelmente, também potencial normal) variável com o método de preparação do sensor.

Tabela 5
 Limites inferiores de resposta linear (L.I.R.L.) e limites inferiores de detecção (L.I.D.) dos eléctrodos preparados

Ião primário	Resposta a			
	Ião primário		Catião prata(I)	
	L.I.R.L.	L.I.D.	L.I.R.L.	L.I.D.
Cl ⁻	~ 2 × 10 ⁻⁴	~ 5 × 10 ⁻⁵	~ 2 × 10 ⁻⁴	~ 4 × 10 ⁻⁵
Br ⁻	~ 5 × 10 ⁻⁶	~ 2 × 10 ⁻⁶	~ 2 × 10 ⁻⁵	~ 8 × 10 ⁻⁶
I ⁻	~ 10 ⁻⁶	?	~ 5 × 10 ⁻⁶	?

LIMITE INFERIOR DE RESPOSTA LINEAR. Na Tabela 5 apresentam-se valores típicos dos limites inferiores de resposta linear obtidos com os eléctrodos selectivos de halogenetos de resina condutora (ver também a fig. 2). Os valores são apresentados apenas como ordem de grandeza do parâmetro, já que o valor exacto obtido para este, para cada eléctrodo, varia ligeiramente de unidade para unidade ou até em calibrações sucessivas da mesma unidade [1]. Quando se procurou determinar o comportamento dos eléctrodos de iodeto (quer os de resina condutora quer os comerciais) a concentrações inferiores a 10⁻⁶ M (mais precisamente, a partir de concentração de iodeto de cerca de 10⁻⁷ M) verificou-se que a resposta era muito lenta e obrigava a tempos de estabilização relativamente longos, pelo que, apesar das precauções tomadas contra a oxidação de iodeto (realização da calibração sob azoto), esta ocorria em alguma extensão. Em consequência, houve dificuldades em determinar o limite inferior de resposta linear do eléctrodo selectivo de resina condutora de iodeto com exactidão, tendo-se apenas concluído que este é inferior e eventualmente próximo de 10⁻⁶ M, já que a resposta mantém a linearidade praticamente até este valor (ver fig. 2c).

Na Tabela 5 incluem-se, também, valores dos limites inferiores de detecção [35, 36] excepto no caso do eléctrodo de iodeto para o qual, pelas razões referidas, não se puderam determinar os valores.

Para o eléctrodo selectivo de cloreto com base de resina condutora, o valor de limite inferior de resposta linear a anião cloreto obtido (cerca de 2 × 10⁻⁴ M) é análogo ao referido na literatura para outros eléctrodos selectivos de cloreto de membrana cristalina comerciais e não comerciais [38, 42, 45, 46, 59-62]. O intervalo de resposta linear é, portanto, bastante reduzido. Contudo, em condições experimentais bem controladas e se se realizar uma

calibração apropriada, é possível estender a capacidade analítica dos eléctrodos selectivos de cloreto até ao limite inferior de detecção [35, 36] que, para o eléctrodo de resina condutora por nós construído, tem um valor de cerca de 5 × 10⁻⁵ M. Este valor é, também, análogo aos dados na literatura para diversos outros eléctrodos selectivos de cloreto [44, 47, 63].

Para o eléctrodo selectivo de brometo, o valor obtido para o limite inferior de resposta linear a anião brometo (cerca de 5 × 10⁻⁶ M) é ligeiramente melhor [42, 45, 59, 60, 62], ou quanto muito igual [36, 46], aos referidos na literatura para outros eléctrodos de brometo. Também, no que diz respeito ao limite inferior de detecção, o valor obtido (cerca de 10⁻⁶ M) é comparável aos mencionados na literatura [47, 63].

Para o eléctrodo selectivo de iodeto, obteve-se um valor de limite inferior de resposta linear a iodeto de cerca de 10⁻⁶ M, comparável com os indicados na literatura para outros eléctrodos, onde se encontram valores ligeiramente piores [62, 64], da mesma ordem de grandeza [43, 45, 59, 65] ou ligeiramente melhores [38, 42, 66].

Quanto aos valores dos limites inferiores de resposta linear dos eléctrodos a catião prata(I) é interessante observar (Tabela 5) que, embora para o caso do eléctrodo de cloreto ele seja semelhante ao mesmo limite para a resposta a halogeneto, como é de esperar teoricamente, para os casos dos eléctrodos de brometo e iodeto, pelo contrário, os limites inferiores de resposta linear ao catião são um pouco mais elevados que os mesmos limites para a resposta ao respectivo anião. Algo de semelhante sucede com os limites inferiores de detecção (Tabela 5), tanto quanto os dados obtidos permitem concluir. É muito provável que este comportamento decorra de problemas experimentais associados à manipulação

de soluções diluídas de catião prata(I), conforme se discutiu em [1].

O limite inferior da resposta linear dos eléctrodos de membrana cristalina depende de vários factores, o mais importante dos quais é a solubilidade intrínseca do sensor. Há outros factores que podem influir nos resultados obtidos [61, 65]: a adsorção de ião primário da solução às paredes do recipiente onde se fazem as medições ou aos corpos dos eléctrodos, as interferências provenientes de impurezas existentes nos sais usados nos ensaios, por exemplo, para fixar a força iónica [61], a extensão de defeitos na rede cristalina do sensor [64] e a contaminação da superfície do sensor por adsorção de iões à sua superfície [67], além de, obviamente, a qualidade da água usada como solvente e, eventualmente, a quantidade de oxigénio nela dissolvido.

Segundo uma teoria formulada por MORF e col. [64], os limites inferiores de resposta linear de eléctrodos selectivos com sensores constituídos por sais de prata(I) seriam determinados quer pelo valor do produto de solubilidade do sensor quer pelo valor da actividade dos defeitos de catião prata(I) à superfície da membrana. No caso do eléctrodo de iodeto de prata(I), a teoria prevê [64], na curva de calibração $E = f(a_i)$, uma subida brusca de potencial quando a actividade do anião iodeto, a_i , decresce e atinge o valor da actividade dos defeitos de catião prata(I) à superfície da membrana, α (para o iodeto de prata(I) estima-se que $-\log \alpha = 6,0$). No presente trabalho, não se observou qualquer subida brusca de potencial quando se fez baixar a concentração de iodeto a menos de 10^{-5} M, quer quando se usaram eléctrodos de resina condutora por nós preparados, quer quando se usaram os eléctrodos comerciais Orion e Philips. Estas observações estão de acordo com as realizadas por diversos autores [38, 45, 65, 66] com diversos tipos de eléctrodos selectivos de iodeto de membrana cristalina, que observaram linearidade das calibrações até cerca de 10^{-7} M em iodeto, nomeadamente com as realizadas por MOODY e col. [65] com um eléctrodo Orion 94-53A igual ao utilizado por nós. Estes últimos autores [65] sugerem que a subida brusca de potencial observada por MORF e col. [64] foi devida simplesmente a oxidação de iodeto. Em conclusão, os resultados obtidos com os eléctrodos selectivos de iodeto, tal como já sucedeu com os obtidos com os eléctrodos selectivos de sulfureto de prata(I) [1],

não suportam a teoria de MORF [64] sobre a importância da actividade dos defeitos de catião prata(I) à superfície da membrana no comportamento dos eléctrodos de membrana cristalina à base de sais de prata(I). Este ponto é controverso, já que, segundo BAILEY [53], a resposta não teórica (linear) não se observa, com eléctrodos de certas marcas, apenas quando novos, pois que tais eléctrodos, após serem usados (durante meses, ou mesmo um ano ou dois), passam a ter o comportamento previsto pela referida teoria; os eléctrodos de outras marcas apresentam a esperada subida brusca de potencial mesmo quando novos. Observações realizadas no decurso deste trabalho não confirmam estas afirmações: verificou-se que os eléctrodos selectivos experimentados mantinham as suas características de resposta durante meses, sem alteração de forma da curva de calibração. A subida brusca de potencial observada em certos casos [64] pode ser devida a excesso de catião prata(I) solúvel retido no sensor, na precipitação, quando este é preparado a partir de excesso de nitrato de prata [65].

Os dados recolhidos no traçado das curvas de resposta a catião prata(I) e halogeneto permitem calcular facilmente os produtos de solubilidade dos halogenetos de prata(I). Se se desprezar a formação de complexos $[AgX_n]^{(n-1)-}$ em solução, o que, dadas as baixas concentrações em jogo, parece legítimo, por prolongamento e intersecção dos segmentos de respostas lineares a catião prata(I) e anião halogeneto, é possível determinar as actividades destas espécies a_{Ag^+} e a_{X^-} em equilíbrio simultâneo com o sólido, que são justamente as que correspondem ao ponto de intersecção em que $a_{Ag^+} = a_{X^-}$. O produto de solubilidade é, portanto, o quadrado do valor da abcissa do ponto de intersecção. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 6, em que se incluem, além das abcissas dos pontos de intersecção, as suas ordenadas, a usar na discussão que se segue. Note-se que, na fig. 2, só no caso *a*) se consegue determinar directamente as coordenadas do ponto de intersecção; nos casos *b*) e *c*) há uma interrupção da escala das ordenadas entre as duas curvas, o que impede a sua determinação por simples prolongamento dos segmentos de resposta linear. Os valores dos produtos de solubilidade obtidos por este processo coincidem bastante bem com os da literatura, transcritos na Tabela 7 [54, 55], já que as diferenças nem sequer atingem uma década.

Tabela 6
Determinação dos K_{so} dos halogenetos de prata a partir das curvas de calibração dos eléctrodos

Eléc-trodo	Concentração de intersecção (M) $a_{Ag^+} = a_{X^-}$	Potencial de intersecção (mV) ^(a)	$K_{so} = a_{Ag^+} \times a_{X^-} (M^2)$
Cl	$1,0 \times 10^{-5}$	275	$1,0 \times 10^{-10} = 10^{-10,00}$
Br	$6,6 \times 10^{-7}$	197	$4,4 \times 10^{-13} = 10^{-12,36}$
I	$3,8 \times 10^{-9}$	76	$1,4 \times 10^{-17} = 10^{-16,85}$

(a) Referido ao eléctrodo saturado de calomelanos, expresso em mV adicionar +242,0 mV para obter valores referidos ao eléctrodo normal de hidrogénio.

Recentemente, MOODY e col. [65] determinaram o valor do produto de solubilidade do iodeto de prata(I) pelo mesmo processo, usando um eléctrodo Orion 94-53A, obtendo um valor, $K_{so}(AgI) = 4 \times 10^{-16} M^2$, ligeiramente mais alto que o deste trabalho. Esta ligeira discordância está de acordo com o facto de neste trabalho se ter encontrado um declive para o eléctrodo Orion superior ao obtido para o eléctrodo selectivo de iodeto de resina condutora (ver discussão na secção *Declives* atrás). O valor encontrado por MOODY [65] para o potencial no ponto de intersecção, 75 mV, está em perfeito acordo com o obtido neste trabalho. Note-se, ainda, que da fig. 2 do artigo de MORF e col. [64], em que se apresentam resultados de resposta a catião prata(I) e anião iodeto de um eléctrodo de membrana prensada de iodeto de prata(I), se obtêm valores para as coordenadas do ponto de intersecção também concordantes com os anteriores (potencial, cerca de 80 mV, actividade de iodeto, cerca de $10^{-8} M$), apesar de a curva de resposta a iodeto apresentar uma subida brusca de potencial no intervalo $10^{-7} - 10^{-5} M$ (conforme discutido atrás).

Também no caso do cloreto de prata(I) há bom acordo entre as coordenadas do ponto de intersecção obtidas neste trabalho (Tabela 6) e as de MORF e colabs. [64] que obtiveram, usando um eléctrodo de membrana prensada de cloreto de prata(I), os valores seguintes (lidos na fig. 1 da ref. [64]): potencial, cerca de 265 mV; actividade de cloreto, cerca de $1,1 \times 10^{-5} M$. Num outro estudo, realizado com um eléctrodo selectivo de cloreto Beckman 39604 [61] obtiveram-se ainda valores aparentemente concordantes com os anteriores. Neste caso, o eléctrodo de referência usado foi um eléctrodo de sulfato de dimercúrio(I) em que se utilizou uma solução de sul-

fato de sódio 2 M, cujo potencial exacto não é indicado. Como não se conhece o valor do coeficiente de actividade $f_{SO_4^{2-}}$ para esta última solução, também não é possível calcular o potencial de eléctrodo. Pode-se fazer apenas uma estimativa da situação, usando o potencial normal do par Hg_2SO_4/Hg , $E^0 = 612$ mV [68], como valor grosseiro da grandeza. Com este valor, a partir da fig. 2 da ref. [61], pode estimar-se que o potencial correspondente ao ponto de intersecção dos segmentos de respostas lineares a catião prata(I) e anião cloreto poderá ser, no caso em análise, da ordem de 260-270 mV (referido ao eléctrodo saturado de calomelanos). A abcissa do referido ponto, lida na mesma figura, após sobreposição das escalas, é de cerca de $2,0 \times 10^{-5} M$ em cloreto.

Em conclusão, os valores obtidos por este processo para os produtos de solubilidade dos halogenetos parecem ser praticamente independentes do facto do halogeneto de prata(I) ser utilizado como sensor isolado ou misturado com sulfureto de prata(I) (caso em que para o iodeto até se admite a existência do composto Ag_3IS) ou, ainda, do facto de a membrana ser cristalina homogénea ou heterogénea [35, 36]. Esta independência pode parecer surpreendente já que é do conhecimento geral que o produto de solubilidade depende do estado de agregação do sólido, nomeadamente do tamanho das suas partículas. No entanto, tem de se ter em atenção que, como este processo de cálculo usa os segmentos de respostas lineares dos eléctrodos, os valores obtidos têm por base resultados experimentais referentes a concentrações elevadas de catião prata(I) ou de anião halogeneto, isto é, a situações em que a solubilidade da membrana é desprezável e, portanto, pequenas diferenças de solubilidade não fazem sentir os seus efeitos.

Para se obterem resultados referentes a situações em que a solubilização ocorre em maior extensão, é preciso usar os dados experimentais na região das curvas de calibração em que a resposta se afasta da linearidade, segundo o tratamento desenvolvido e aplicado ao eléctrodo selectivo de cloreto Beckman 39650 por PARTHASARATHY e col. [61] e, também recentemente aplicado por MOODY e col. [65] ao eléctrodo selectivo de iodeto Orion 94-53A. Este tratamento está correntemente a ser investigado com os eléctrodos por nós construídos.

3.3 — CARACTERÍSTICAS DINÁMICAS DA RESPOSTA

As características dinâmicas da resposta de um eléctrodo selectivo condicionam a sua aplicabilidade prática. Há duas características deste tipo particularmente importantes: o tempo de resposta prática [35, 36] que mede a rapidez da resposta, e a estabilidade de resposta (isto é, de potencial) quando se mantém o eléctrodo mergulhado numa solução de concentração constante no respectivo ião primário.

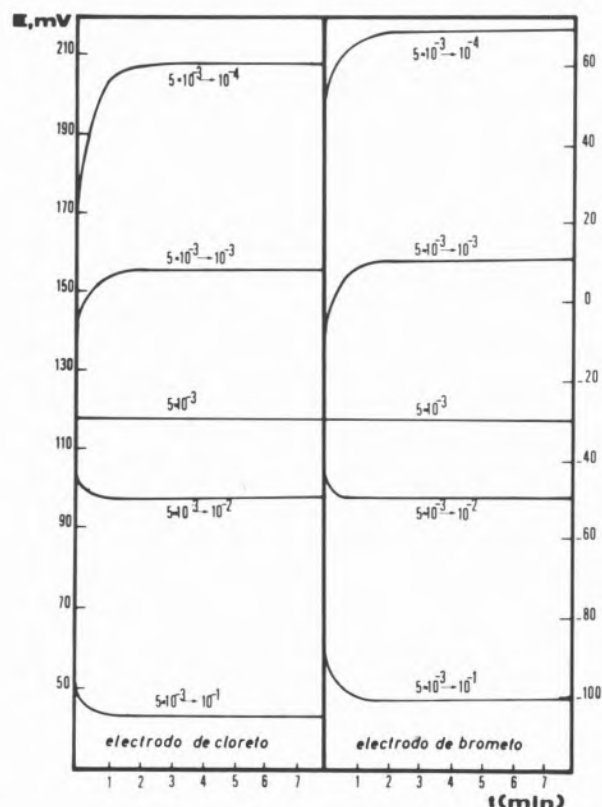


Fig. 3

Varição no tempo do potencial de eléctrodos selectivos de resina condutora de cloreto e de brometo quando se mudam os eléctrodos de uma solução $5 \times 10^{-3} M$ no respectivo halogeneto para outra cuja concentração tem o valor indicado. As determinações foram realizadas com soluções de halogeneto de sódio com a força iónica ajustada a $I = 0,1 M$ com KNO_3

As medições de tempos de resposta práticos foram realizados sobre curvas de variação do potencial com o tempo após alteração de concentração do ião primário (ver 2.3). Nas figs. 3 e 4 apresentam-se exemplos típicos de curvas deste tipo; note-se que, na fig. 3, a pequena diferença entre as amplitudes

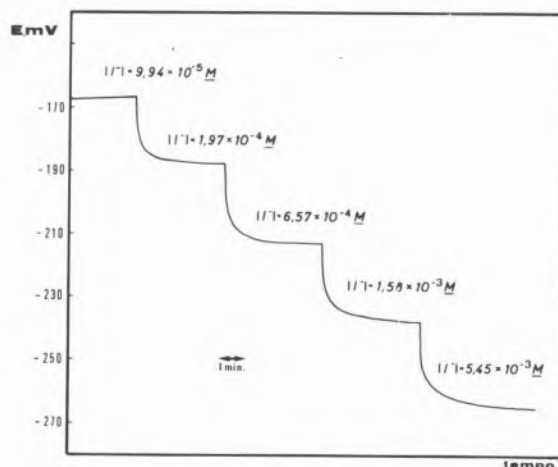


Fig. 4

Varição no tempo do potencial de um eléctrodo selectivo de resina condutora de iodeto quando se altera a concentração de iodeto em solução entre os valores indicados, por adição de solução padrão de NaI (força iónica fixada a $I = 0,1 M$ com KNO_3)

da variação de potencial correspondente à alteração $5 \times 10^{-3} M \rightarrow 10^{-4} M$ resultam de a concentração final atingida não corresponder à zona de resposta linear para o eléctrodo selectivo de cloreto. Conforme se pode concluir das figuras, o tempo de resposta prática dos eléctrodos de resina condutora por nós preparados é da ordem de 1 a 2 minutos em condições vulgares de operação. Estes valores não podem, porém, ser tomados como absolutos, uma vez que os valores obtidos podem depender das condições experimentais em que os eléctrodos são utilizados, nomeadamente da velocidade de agitação e da grandeza e sentido das variações de concentração a que os eléctrodos são submetidos.

Os ensaios realizados simultaneamente com eléctrodos comerciais revelaram que a velocidade de resposta dos eléctrodos por nós preparados é, de um modo geral, idêntica à das unidades comerciais Orion e Philips correspondentes; apenas no caso de os eléctrodos serem submetidos a grandes variações de concentração no sentido decrescente se notou que, por vezes, os eléctrodos por nós construídos apresentavam uma resposta ligeiramente mais lenta do que a dos eléctrodos Orion correspondentes. Conforme se referiu atrás (ver 3.1), procurou-se obter unidades com maior rapidez de resposta à custa de polimento da membrana, no que não se obteve êxito, o que pode dever-se à técnica de polimento não ser suficientemente perfeita para permitir um aumento do grau de alisamento da super-

fície da membrana ou a outras causas ligadas à própria natureza do eléctrodo.

Quanto a estabilidade de resposta, não se observou qualquer tendência acentuada para a ocorrência de translação de potencial [35, 36], isto é, variação lenta da resposta com sentido definido, durante períodos da ordem de alguns dias ou semanas.

3.4 — INFLUÊNCIA DO pH NA RESPOSTA DOS ELÉCTRODOS

Na utilização de um eléctrodo selectivo é conveniente que eventuais variações de pH não afectem o valor do respectivo potencial quando mergulhado numa solução de concentração constante de ião primário livre. Como é, em geral, incómodo (e pode

ser mesmo inconveniente) proceder a tamponação das soluções, é desejável que a resposta do eléctrodo seja independente do pH num intervalo desta grandeza tão amplo quanto possível. Como se impõe, em qualquer caso, conhecer este intervalo, fez-se o traçado dos chamados diagramas de Reilly (E em função do pH) para os eléctrodos selectivos de halogenetos por nós preparados e, simultaneamente, em paralelo, para os eléctrodos selectivos Orion e Philips. Alguns resultados típicos são apresentados na fig. 5.

A análise dos resultados permite concluir que os eléctrodos selectivos de halogenetos de resina condutora não alteram significativamente o valor do seu potencial de resposta ao respectivo ião primário quando o pH varia entre aproximadamente 2 e 11 unidades para o eléctrodo selectivo de cloreto e aproximadamente 2 e 12 unidades para os eléctrodos selectivos de brometo e de iodeto. A fig. 5 evidencia, ainda, que o comportamento dos eléctrodos por nós preparados é, também no que diz respeito a este aspecto, perfeitamente competitivo com o dos eléctrodos comerciais Orion (é, também, com o dos eléctrodos Philips, conforme se verificou nos ensaios simultâneos de que se não apresentam resultados). De notar que, na fig. 5, a concordância de curvas encontrada para os eléctrodos de resina condutora e Orion de cloreto e brometo, em contraste com a ligeira discordância observada para os de iodeto, pode ser consequência da menor reprodutibilidade da resposta (ao longo do tempo) destes últimos eléctrodos, conforme foi discutido atrás.

Os estudos de variação do potencial com o pH para eléctrodos selectivos de halogenetos de prata(I) descritos pormenorizadamente na literatura não são muito abundantes. Os intervalos de pH onde as respostas são constantes encontrados para os eléctrodos por nós construídos e para os eléctrodos comerciais, são análogos a valores genéricos referidos por BAILEY [69] (cloreto: 2-11; brometo: 2-12; iodeto: 3-12). RUŽICKA [45] apresenta diagramas de Reilly para eléctrodos Radiometer Selectrode por si construídos que sugerem intervalos mais limitados, já que a partir de valores de pH da ordem de 9-10 unidades se deixa de verificar constância de potencial de resposta para eléctrodos sensíveis a qualquer um dos três halogenetos. SYKUT [43] apresenta, também, o mesmo tipo de diagramas para um eléctrodo de iodeto em que o sensor é disperso

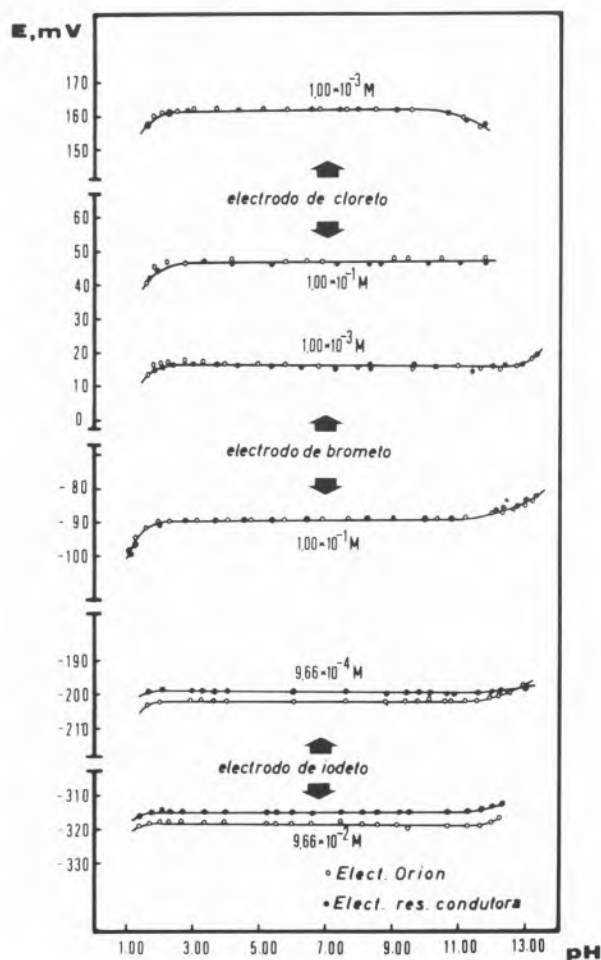


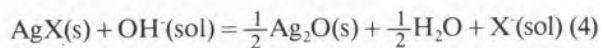
Fig. 5

Variação com o pH do potencial de eléctrodos selectivos de resina condutora (círculos cheios) e comerciais Orion (círculos vazios) de halogenetos. As concentrações de halogenetos são as indicadas, a força iónica foi ajustada a 0,1 M (KNO_3 e/ou HNO_3)

em PVC, com limite superior desta mesma ordem de grandeza para o intervalo de pH de potencial de resposta constante. Para um eléctrodo selectivo de cloreto cuja membrana é uma pastilha prensada de cloreto de prata(I) e pó de prata, P_{APESCHI} e col. [38] obtiveram resposta constante no intervalo entre aproximadamente 3,5 e 9,5 unidades de pH. Embora não seja lícito fazer uma comparação absoluta entre estes resultados e os do presente trabalho, porque, possivelmente, as condições de meio usadas por estes autores foram diferentes das nossas (em que a força iónica foi mantida constante, $I = 0,1$ M, enquanto em nenhum dos citados artigos se refere qualquer ajustamento de força iónica), parece, portanto, que os eléctrodos por nós construídos acusam um efeito de variação de pH menos significativo que as outras unidades referidas na literatura.

A fig. 5 mostra que, para qualquer dos eléctrodos a que diz respeito, se verifica, para valores de pH inferiores a 2, um abaixamento de potencial; e que o valor de pH a que começa a ocorrer este abaixamento de potencial é praticamente independente da concentração do respectivo ião primário. O efeito deve-se a ataque das membranas pelo catião hidrogénio [53]. Quanto ao limite superior do intervalo de pH em que há constância do potencial de eléctrodo, uma comparação das curvas referentes a cada eléctrodo e diferentes concentrações de ião primário mostra que, para o eléctrodo de cloreto, esse limite baixa à medida que baixa a concentração do ião primário, sucedendo precisamente o contrário com os eléctrodos de brometo e iodeto. Além disso, para o eléctrodo de cloreto, verifica-se um abaixamento de potencial a valores de pH superiores a esse limite enquanto para os eléctrodos de brometo e iodeto ocorre uma subida de potencial. Este comportamento não é aleatório pois foi verificado repetidamente em experiências realizadas com as mesmas unidades ou com unidades diferentes.

Para os eléctrodos de cloreto o comportamento observado é o esperado, já que o anião hidróxido é uma interferência de eléctrodo [35, 36]: a pH elevado ocorre a reacção ($X = \text{Cl}$)



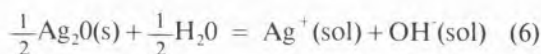
Esta reacção é responsável por um aumento de concentração de anião cloreto em solução que provoca

um abaixamento do potencial de eléctrodo; em termos relativos, o aumento de concentração será tanto maior quanto menor for a concentração de anião e, por isso, a interferência faz-se sentir a valores de pH tanto mais baixos quanto menor for a concentração de cloreto, isto é, a extensão do patamar de potencial constante diminui com a diminuição de concentração do ião primário.

A constante de equilíbrio da reacção traduzida por (4), expressa nos produtos de solubilidade K_{so} dos sólidos, é dada por

$$K_{X,\text{OH}} = \frac{a_{\text{X}^-}}{a_{\text{OH}^-}} = \frac{K_{\text{so}}(\text{AgX})}{K_{\text{so}}(\text{Ag}_2\text{O})} \quad (5)$$

em que $K_{\text{so}}(\text{Ag}_2\text{O})$ se refere ao equilíbrio



Os valores da constante de equilíbrio $K_{X,\text{OH}}$ para os três halogenetos são calculados na Tabela 7, a partir de valores K_{so} tabelados [54, 55, 70]. Para o cloreto, o valor da constante é $K_{\text{Cl,OH}} = 1 \times 10^{-2}$, o que quer dizer que, por exemplo, a $\text{pH} = 12$, a concentração de cloreto proveniente da solubilização do cloreto de prata(I) por acção do hidróxido segundo o

Tabela 7

Valores da constante do equilíbrio traduzido pela expressão (4)

X	$K_{\text{so}}(\text{AgX})^{(a)}$	$K_{X,\text{OH}} = K_{\text{so}}(\text{AgX})/K_{\text{so}}(\text{Ag}_2\text{O})^{(b)}$
Cl ⁻	$10^{-9,71}$	$10^{-2,00} = 1 \times 10^{-2}$
Br ⁻	$10^{-12,20}$	$10^{-4,49} = 3 \times 10^{-5}$
I ⁻	$10^{-16,01}$	$10^{-8,30} = 5 \times 10^{-9}$

(^a) A 25°C, extrapoladas para $I = 0(54,55)$.

(^b) $K_{\text{so}}(\text{Ag}_2\text{O}) = 10^{-7,71}$, a 25°C, corrigido para $I = 0(70,55)$.

equilíbrio traduzido por (4) é de $[\text{Cl}^-] \cong K_{\text{Cl,OH}}[\text{OH}^-] \cong 10^{-4}$ M (a aproximação decorre de se terem substituído actividades por concentrações molares, mas o erro cometido não é grande, já que os dois coeficientes de actividade são quase iguais, $f_{\text{OH}^-} \cong f_{\text{X}^-}$, mesmo a força iónica elevada [49]). Esta concentração é desprezável quando a concentração em cloreto da solução em que o eléctrodo está mergulhado é de 10^{-1} M mas não quando essa concentração é de 10^{-3} M, caso em que a solubilização pode aumentar apreciavelmente a concentração. Estes cálculos suportam, portanto, as afirmações feitas e explicam o compor-

tamento encontrado para os eléctrodos de cloreto a pH elevado.

Para o brometo e o iodeto as constantes $K_{x,OH}$ são muito menores, pelo que não é de esperar que este efeito actue a não ser em meio muito alcalino, sendo de prever que a resposta de eléctrodo se mantivesse constante a valores de pH mais elevados do que àqueles para que se começou a notar desvios da resposta dos eléctrodos de cloreto. Observa-se, porém, uma subida de potencial que começa a ocorrer a pH tanto mais elevado quanto mais diluída no ião primário for a solução. É difícil encontrar uma explicação segura para este comportamento. Uma hipótese a considerar será a ocorrência de oxidação do brometo e iodeto em meio bastante alcalino (ver potenciais normais relevantes, por exemplo, em [71]) que provocará diminuição da concentração do respectivo anião em solução; se esta fosse a causa do aumento de potencial seria de esperar, porém, que em soluções mais diluídas no ião primário o seu efeito se fizesse sentir a valores de pH mais baixos, precisamente o contrário do que se observa. É claro que como esta causa e a anterior (solubilização do halogeneto da membrana por hidróxido) têm efeitos contrários, os resultados observados poderiam ser consequência da sua acção conjunta. Se ocorresse a oxidação referida, porém, seria de esperar uma certa dispersão na extensão dos desvios em experiências repetidas. Observa-se, porém, concordância qualitativa dos resultados, pelo que a hipótese de o efeito ser devido a oxidação é pouco provável. Este ponto merece investigação mais detalhada, a realizar em trabalho posterior.

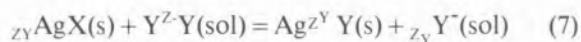
Note-se, finalmente, que o extenso intervalo de pH dentro do qual se pode trabalhar com este tipo de eléctrodos é, sem dúvida, a sua grande vantagem relativamente a outro tipo de eléctrodos selectivos de halogenetos, desenvolvido recentemente por LECHNER e col. [72, 74], no qual a utilização de sais de mercúrio permite obter, para certos halogenetos, um limite inferior de resposta linear mais baixo: este último tipo de eléctrodos apresenta resposta constante num intervalo de pH muito mais restrito (pH \leq 6).

3.5 — INTERFERÊNCIAS E COEFICIENTES DE SELECTIVIDADE POTENCIOMÉTRICOS

Considerando apenas interferências de eléctrodo [35,36], são de esperar interferências na res-

posta de um eléctrodo de membrana cristalina quando estiverem presentes em solução, além do ião primário, outras espécies que interactuem com o respectivo sensor.

No caso presente de eléctrodos com sensores de halogenetos de prata(I) e sulfureto de prata(I) as interferências de catiões são pouco frequentes já que os catiões que reagem com os halogenetos de prata(I) (libertando catião prata(I) e ficando precipitados sob a forma de halogenetos) são raros. A única interferência importante deste tipo é a do catião mercúrio(II). As interferências de aniões são mais vulgares, pois há bastantes aniões que formam compostos insolúveis de catião prata(I). Se o composto formado por um dado anião, Y^{z_Y} , com este catião for mais insolúvel que o halogeneto de prata(I) existente no sensor, AgX , é de esperar uma interferência apreciável do referido anião na determinação do halogeneto, devido à ocorrência da reacção



que provoca precipitação de $Ag_{z_Y}X$ na superfície da membrana do eléctrodo, principalmente se a concentração do anião Y^{z_Y} for bastante elevada, o que desloca o equilíbrio para a direita. Os aniões halogenetos, sulfureto, cianeto e tiocianato (além de hidróxido, conforme referido atrás) interferem segundo este esquema. Finalmente, podem também ocorrer interferências de complexantes que ataquem a membrana por coordenação do catião prata(I). A interferência de aniões, pela sua importância, tem sido bastante estudada e, na sua interpretação teórica, há a considerar duas situações [64]:

1) Se se forma uma fase simples de AgY (supõe-se, para simplificar e porque foi esta a situação analisada experimentalmente, que $Z_Y = -1$) que recobre completamente a fase AgX , quando se põe a membrana em contacto com uma solução cuja actividade em Y^- é nitidamente superior ao limite de detecção, o eléctrodo responde ou a X^- ou a Y^- . Se

$$a_X < \frac{K_{so}(AgX)}{K_{so}(AgY)} a_Y \quad (8)$$

o eléctrodo responde a Y^- segundo

$$E = E_Y - 2303 (RT/F) \log a_Y \quad (9)$$

Se, pelo contrário, a actividade de X^- for mais elevada

$$a_{X>} \frac{K_{SO}(AgX)}{K_{SO}(AgY)} a_Y \quad (10)$$

não ocorre a fase AgY e o eléctrodo responde segundo

$$E = E_X^0 - 2303(RT/F) \log a_X \quad (11)$$

O coeficiente de selectividade potenciométrico, $K_{X,Y}^{POT}$, é dado por

$$K_{X,Y} = \frac{K_{SO}(AgX)}{K_{SO}(AgY)} \quad (12)$$

2) Se se forma uma fase mista AgX-AgY, ambos os aniões contribuem para a resposta do eléctrodo (se as suas actividades forem superiores aos respectivos limites de detecção) que se faz segundo

$$E = E_X - 2303(RT/F) \log (a_X + K_{X,Y}^{POT} a_Y) \quad (13)$$

em que o coeficiente de selectividade potenciométrico $K_{X,Y}^{POT}$ é dado pela mesma expressão (12). Conhecem-se exemplos dos dois tipos de comportamento: a interferência de tiocianato no eléctrodo de brometo de prata(I) é do primeiro tipo [75]; o sistema cloreto de prata(I)/brometo de prata(I) exemplifica o segundo [76].

Em qualquer dos casos, a teoria prevê que o coeficiente de selectividade potenciométrica é determinado pelos produtos de solubilidade dos sólidos em equilíbrio com a solução e pode ser calculado em função destes. É frequente encontrar na literatura,

por exemplo [41, 64, 77], a afirmação de que há bom acordo entre os valores de coeficientes de selectividade potenciométrica calculados teoricamente e valores experimentais, mas conforme KLASSENS e GOOSEN [76] fizeram notar recentemente, nem sempre isto se verifica.

Na Tabela 8 apresentam-se os valores teóricos dos coeficientes de selectividade potenciométricos de eléctrodos de halogenetos de prata(I) para as interferências dos halogenetos que inicialmente não existem nas respectivas membranas, bem como valores experimentais de PUNGOR e TOTH [41, 77] e de KLASSENS e GOOSEN [78] e valores de catálogo de eléctrodos das marcas Philips [47] e Radiometer [79] (na última coluna apresentam-se os valores obtidos neste trabalho, a discutir a seguir). Quanto aos valores teóricos é de notar que, por definição, é $K_{X,Y}^{POT} = 1/K_{Y,X}^{POT}$. Os valores experimentais de PUNGOR e TOTH [41, 77] referem-se, apenas, às interferências de cloreto e brometo no iodeto e do cloreto no brometo, isto é, dos halogenetos que, para cada eléctrodo, formam com catião prata(I) sólidos mais solúveis do que o halogeneto de prata(I) existente na membrana: esses valores experimentais são concordantes com os teóricos. Quanto aos eléctrodos comerciais, desconhecem-se os métodos pelos quais foram determinados os coeficientes de selectividade potenciométricos que podem ter influência apreciável nos valores obtidos [80]; a tabela mostra, porém, que enquanto nos casos anteriores os valores experimentais são aproximadamente da ordem de grandeza dos teóricos, nos casos em que, pelo contrário, o halogeneto

Tabela 8
Valores dos coeficientes de selectividade potenciométrica, $K_{X,Y}$

X, Y	Valores teóricos ^(a)	PUNGOR ^(b) [41,77]	Phillips ^(c) [47]	Radiometer ^(c) [79]	Resina condutora ^(b)
I, Cl	$10^{-6,30} = 5,0 \times 10^{-7}$	$10^{-6}(?)$	$6,6 \times 10^{-6}$	7×10^{-6}	$\sim 5 \times 10^{-6}(10^{-6})$
I, Br	$10^{-3,81} = 1,6 \times 10^{-4}$	$10^{-3,7}(10^{-6})$	$6,5 \times 10^{-5}$	1×10^{-4}	$\sim 3 \times 10^{-4}(10^{-6})$
Br, Cl	$10^{-2,49} = 3,20 \times 10^{-3}$	$10^{-2,75}(10^{-5})$	6×10^{-3}	5×10^{-3}	$\sim 3 \times 10^{-3}(10^{-5})$
Br, I	$10^{+3,81} = 6,4 \times 10^3$	—	20	2	$\sim 2(10^{-5})$
Cl, Br	$10^{+2,49} = 3,1 \times 10^2$	—	1,2	2	$\sim 3 \times 10(10^{-4})$
Cl, I	$10^{+6,30} = 2,0 \times 10^7$	—	86,5 $5(10^{-4})$ ^{(d), [78]}	2	$\sim 6 \times 10(10^{-3})$

(a) Calculados pela equação(12), a partir dos valores de K_{SO} dados na Tabela 7.

(b) Determinados pelo método das soluções misturadas [35,36] com a concentração molar do ião primário fixada ao valor entre parênteses.

(c) Determinados por método não especificado.

(d) Determinado pelo método da interferência fixada, com a concentração molar desta indicada entre parênteses.

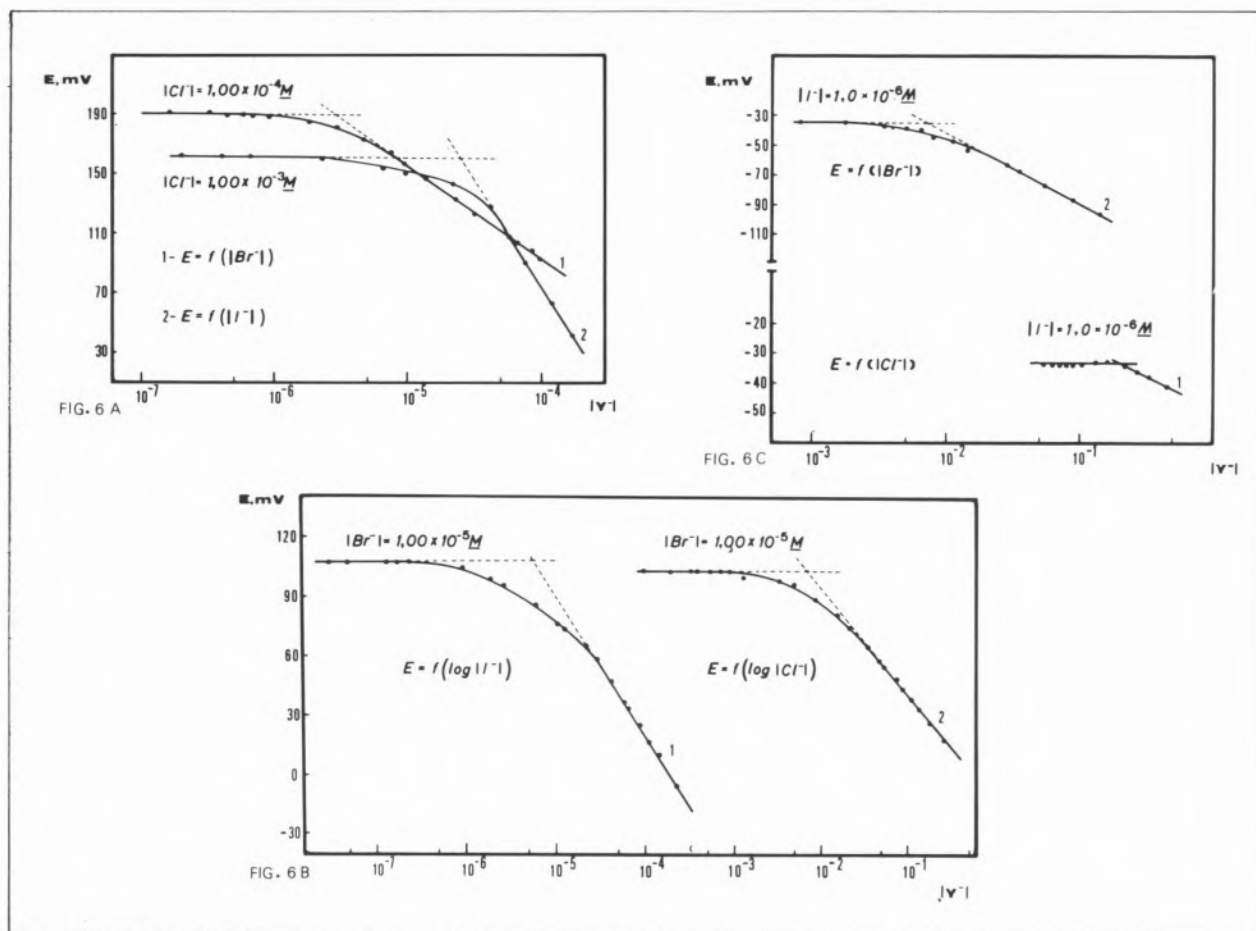


Fig. 6

Determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos selectivos de resina condutora de halogenetos às concentrações de ião primário indicadas: a) eléctrodo de cloreto, $K_{Cl,I}$ (curva 1) e $K_{Cl,Br}$ (curva 2); b) eléctrodo de brometo, $K_{Br,I}$ (curva 1) e $K_{Br,Cl}$ (curva 2); c) eléctrodo de iodeto, $K_{I,Cl}$ (curva 1) e $K_{I,Br}$ (curva 2). A força iónica foi ajustada a 0,1 M com KNO_3 , excepto para a curva 1 do gráfico c, caso em que o aumento de concentração de NaCl o impediu

interferente forma com catião prata(I) um composto menos solúvel que o halogeneto de prata(I) do eléctrodo, os coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos comerciais Philips e Radiometer são bastante inferiores aos previstos teoricamente. Estes últimos casos correspondem a situações em que as reacções (7) de ataque às membranas ocorrem em extensão muito elevada. A discrepância encontrada para a interferência de iodeto no eléctrodo de cloreto Philips IS550C1 foi confirmada por trabalho recente de GLASENS e GOOSSEN [78] que obtiveram $K_{Cl,I} = 5$. É interessante notar que, pelo contrário, MORF e col. [64] obtiveram, mesmo para estes últimos casos, valores experimentais em concordância com os teóricos (fig. 5 da referência), embora não indiquem o modo como os valores foram obtidos.

Em consequência destes factos foi decidido fazer um estudo sistemático das interferências dos halogenetos nos eléctrodos selectivos de halogenetos de resina condutora por nós preparados. Usou-se o método das soluções misturadas [35, 36] e as mesmas condições experimentais que PUNGOR utilizou [41, 77], a fim de se poderem comparar os valores com os obtidos por este. Resultados experimentais típicos são apresentados nas figs. 6; os valores de coeficientes de selectividade potenciométricos dos eléctrodos de resina condutora incluídos na última coluna da Tabela 8 são valores médios de várias determinações e indicam apenas a ordem de grandeza destes parâmetros, já que os valores experimentais podem variar um pouco de experiência para experiência (ver discussão adiante).

Os valores mostram que, no primeiro tipo de situa-

ção (interferência de halogenetos cujos sais de prata(I) são menos solúveis que o halogeneto de prata(I) da membrana), há um acordo bastante perfeito quer com os valores previstos teoricamente (equação 12) quer com os determinados por PUNGOR sobre eléctrodos com o mesmo tipo de sensor em suporte de borracha de silicone, exactamente pelo mesmo método e nas mesmas condições [41, 77], quer com os dos eléctrodos comerciais, determinados por métodos não especificados. No segundo tipo de situação (interferências de halogenetos que formam sais de prata(I) menos solúveis do que o halogeneto de prata(I) da membrana e, portanto, tendem a recobri-la), os coeficientes de selectividade obtidos são muito inferiores aos valores teóricos, sendo, na realidade, aproximadamente da ordem de grandeza indicada pelos fabricantes para os eléctrodos comerciais e do valor obtido por KLASSENS e GOOSSEN [78] para o coeficiente $K_{Cl,I}$ do eléctrodo de cloreto Philips IS550C1.

Estas discrepâncias não são de estranhar já que a verificação da equação (12) pressupõe, nestes casos em que os equilíbrios (7) se apresentam deslocados em grande extensão para a direita, que a camada superficial da membrana seja substituída completamente pela nova fase precipitada e que se atinja equilíbrio entre a solução e esta fase. Na prática, estas condições não se verificam: por exemplo, um estudo fotográfico [78] sobre o aspecto da membrana do eléctrodo de cloreto Philips IS550C1 após interferência de iodeto provou que ocorre deposição de cristais de iodeto de prata(I) sobre a membrana, mas as características destes dependem das condições. A baixas concentrações de iodeto estes cristais são bastante desenvolvidos e não formam qualquer camada contínua; uma parte apreciável da membrana subjacente continua em contacto com a solução, pelo que o eléctrodo continua a responder a cloreto praticamente sem alteração do declive. Só após se ter mergulhado o eléctrodo em soluções de iodeto de potássio bastante concentradas ($10^{-2} M$ ou superiores) é que se observou a formação de uma camada de pequenos cristais quase contínua (com orifícios entre eles) e o eléctrodo passou a responder instável e erraticamente a cloreto. Na presente investigação observaram-se factos concordantes com estes: após as experiências de determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos, por exemplo, com eléctrodos de cloreto, observou-se o

aparecimento de precipitados amarelados (iodetos de prata(I) ou brometo de prata(I)) sobre a membrana negra inicial e verificou-se que a resposta a cloreto das unidades nestas condições era errática e instável.

Recentemente, HULANICKI e LEWENSTAM [81] desenvolveram um método de cálculo de coeficientes de selectividade potenciométricos de eléctrodos selectivos com contacto metálico directo sobre a membrana baseado no chamado «modelo da camada de difusão» em que se dá atenção especial aos fenómenos de difusão à superfície da membrana e se ignora o que se passa no interior desta. Enquanto, para interferências cujos sais de prata(I) são mais solúveis que o halogeneto de prata(I) existente no eléctrodo, o cálculo por este modelo conduz a valores iguais aos obtidos pela expressão (12), para a situação oposta os valores são muito maiores, por exemplo $K_{Cl,Br} \simeq 1$. Repare-se que o valor experimental obtido neste trabalho para o coeficiente $K_{Cl,Br}^{POT}$ do eléctrodo selectivo de resina condutora de cloreto é de ordem de grandeza intermédia entre este valor e o calculado por (12).

Quando ocorrem interferências que deixam depósitos à superfície das membranas dos eléctrodos, é que se evidencia a vantagem de se dispor de membranas cujo sensor seja facilmente recuperável por polimento, como as que presentemente se estão a usar nos eléctrodos de resina condutora por nós construídos. O processo de acondicionamento sugerido por PUNGOR [77], que consiste em colocar o eléctrodo afectado algumas horas em solução relativamente concentrada de ião primário, mostrou-se, em situações deste tipo, manifestamente insuficiente para proporcionar a recuperação; o polimento é, porém, eficaz, possivelmente porque elimina completamente a camada exterior de sensor contaminada por halogeneto interferente e expõe uma zona interior, não afectada, da membrana. A dificuldade de recuperação por polimento das membranas à base de borracha de silicone usadas por PUNGOR [41, 77] pode constituir a razão pela qual este autor não determinou os coeficientes de selectividade potenciométricos nos casos em que o interferente deixava depósito na membrana, inutilizando-a. Os resultados experimentais obtidos na determinação dos coeficientes de selectividade potenciométricos pelo método das soluções misturadas em que se fixa a concentração do ião primário e se varia a do

interferente, do tipo dos apresentados na fig. 6, deveriam depender de se formar ou uma fase simples (AgY a recobrir AgX) ou uma fase mista AgX-AgY, conforme discutido atrás, e poderiam, portanto, indicar de qual destas duas situações a interferência está mais próxima em cada caso. A análise dos resultados obtidos não permite, porém, tirar conclusões a este respeito. Verifica-se que, em cada caso, o declive do segmento linear que traduz a variação de potencial com a concentração da espécie interferente varia de experiência para experiência, possivelmente por variar o tempo que demora a sua realização, o que arrasta como consequência que o valor obtido para o coeficiente de selectividade potenciométrica varie também de experiência para experiência, razão pela qual os valores dados (valores médios) indicam apenas a ordem de grandeza do parâmetro. Este comportamento é compatível com as observações feitas por KLASSENS e GOOSEN [78] sobre o aspecto da membrana após ser sujeita à acção de interferências, já mencionadas. Estes factos evidenciam que os valores de potencial obtidos na zona em que este varia devido à variação de concentração da espécie interferente dizem respeito a estados em que a superfície da membrana não é homogénea e a solução não está em equilíbrio com ela. Os resultados obtidos contrastam com os apresentados por ROSS [75] para a determinação de $K_{Br,SCN}^{POT}$ (interferência de tiocianato num eléctrodo selectivo de brometo), em que o declive do segmento de resposta linear a tiocianato em presença de concentração fixa de brometo é o teórico, revelando que a superfície da membrana passou a ser formada exclusivamente por tiocianato de prata(I) mas, por si sós, também nada permitem concluir sobre a formação de fases mistas.

É interessante notar que, apesar de falta de reprodutibilidade na resposta à espécie interferente, os resultados obtidos apresentam certas tendências características bem definidas. Assim, o declive da zona de resposta linear ao ião interferente é geralmente superior ao teórico quando ele forma um sal de prata(I) mais insolúvel que o presente na membrana, mas inferior quando sucede o contrário. Por outro lado, quando se comparam entre si os declives correspondentes a dois iões interferentes num eléctrodo selectivo do terceiro halogeneto, concluiu-se que é maior o que diz respeito ao halogeneto que forma um sal de prata(I) mais insolúvel. Além

disso, a análise de valores do potencial apresentado por um eléctrodo selectivo cujo sensor contém AgX quando mergulhado em soluções de concentração fixa de outro halogeneto, Y⁻, permite concluir que o valor deste potencial é intermédio entre o do mesmo eléctrodo a responder ao seu próprio anião, X⁻ à mesma concentração, e o de um eléctrodo selectivo do halogeneto Y⁻ (sensor com AgY) a responder a Y⁻ (ainda à mesma concentração), mas mais próximo deste último do que do primeiro; esta proximidade é tanto mais chegada quanto menor for a diferença de solubilidades entre os dois halogenetos de prata(I). Projecta-se prosseguir com o estudo destas correlações com o fim de investigar a sua extensão e o seu fundamento.

4 — CONCLUSÕES

Os resultados apresentados na secção anterior mostram que, tal como já tinha sucedido para o eléctrodo selectivo de sulfureto e catião prata(I) [1], os eléctrodos selectivos de halogeneto agora descritos têm características de resposta perfeitamente competitivas com as dos eléctrodos selectivos comerciais para as mesmas espécies, nomeadamente com os da marca Philips, série IS550, e Orion, série 94-00-A. Como a utilização de resina condutora como base de aplicação dos sensores permite o estabelecimento de contacto metálico directo interno com a membrana, não sendo necessário usar eléctrodo de referência interno nem qualquer solução para enchimento, os eléctrodos por nós construídos são de manuseamento mais prático que os eléctrodos selectivos de marca Philips da série IS550. Em termos de qualidade relativa, consideram-se os eléctrodos de cloreto e brometo superiores ao de iodeto, já que este último apresenta resultados menos reprodutíveis ao longo do tempo. No entanto, mesmo este, pode ser usado, na prática, sem quaisquer limitações, já que uma calibração diária permite eliminar completamente os efeitos da ligeira irreprodutibilidade observada. Este comportamento ligeiramente errático foi encontrado, também, para os eléctrodos selectivos de iodeto comerciais (em comparação com os de cloreto e brometo).

A única desvantagem encontrada, relativamente aos eléctrodos selectivos Orion, foi a velocidade de resposta ser ligeiramente mais longa quando se submetem os eléctrodos a grandes variações de concen-

tração no sentido decrescente; na prática, esta desvantagem não acarreta quaisquer inconvenientes já que os eléctrodos raramente são usados em condições tão drásticas como estas quanto a variação de concentração. Procurou-se eliminar esta desvantagem passando a construir unidades de membrana polida, mas não se conseguiu. A obtenção de unidades de membrana polível, porém, tem grande interesse do ponto de vista prático, por permitir a recuperação da membrana quando se deteriora por envelhecimento ou envenenamento por interferências. Verificou-se, aliás, que o sensor pode ser integralmente substituído por outro, o que permite quer a recuperação total dos eléctrodos quer a sua utilização para diferentes funções.

Os resultados obtidos permitem concluir que os eléctrodos de resina condutora respondem a halogenetos como eléctrodos de segunda espécie de halogenetos de prata(I), já que o seu comportamento e, em especial, os respectivos potenciais normais são concordantes com os dos sistemas $Ag/AgX(s), X(sol)$. Segundo a teoria, para os eléctrodos selectivos de iões com contacto metálico directo com a membrana, a concordância observada ocorre quando o contacto interno é de prata metálica, o que sugere que a resina condutora à base de prata, usada para servir de suporte ao sensor, funciona como um contacto de prata metálica. Neste aspecto, os presentes resultados confirmam os anteriormente obtidos com o eléctrodo de sulfureto de prata(I) construído pela mesma técnica [1].

No que respeita à influência do pH na resposta dos eléctrodos verifica-se que esta é independente do pH num largo intervalo desta grandeza (cerca de 2-11 unidades de pH). Em consequência, a este respeito, as limitações ao uso de eléctrodos com suporte de resina condutora são as mesmas que para os eléctrodos comerciais baseados no mesmo tipo de sensor. Quanto a interferências, os resultados obtidos mostram que os coeficientes de selectividade potenciométricos são, também, da mesma ordem de grandeza que os dos eléctrodos comerciais. Comprovou-se, ainda, que a interferência de um halogeneto cujo sal de prata(I) é menos solúvel que o existente no sensor é, na prática, muito menor do que o previsto a partir dos produtos de solubilidade dos dois halogenetos de prata(I). Em consequência, a principal inconveniência das interferências deste tipo parece ser o ataque e substituição da membrana

e não propriamente a introdução de erros significativos nos resultados (a não ser que a razão de concentrações do interferente para o ião primário seja muito desfavorável).

Os eléctrodos selectivos de resina condutora de halogeneto construídos têm sido usados, neste Departamento, em diversas situações de rotina: doseamento de halogenetos em complexos de metais de transição; o de iodeto, na determinação do índice de iodo de gorduras, o de cloreto, no doseamento de cloreto em leite. O comportamento dos eléctrodos e os resultados obtidos nestas aplicações têm sido perfeitamente satisfatórios, comprovando que os eléctrodos selectivos por nós construídos podem substituir os comerciais sem quaisquer desvantagens.

Finalmente, o trabalho realizado evidenciou alguns problemas que merecem investigação adicional por permitirem aumentar os conhecimentos actuais sobre a natureza e funcionamento dos eléctrodos selectivos de membrana cristalina. Esses problemas, presentemente em estudo neste projecto ou a serem investigados posteriormente, são: identificação das causas da relativa irreprodutibilidade das respostas dos eléctrodos de iodeto; influência da composição da resina condutora sobre o potencial normal dos eléctrodos selectivos de halogeneto; influência do produto de solubilidade do sensor na zona das curvas de calibração em que começa a ocorrer afastamento da linearidade; causa da interferência de hidróxido nos eléctrodos selectivos de halogeneto (mais precisamente forma dos diagramas de Reilly a pH elevado); e, finalmente, funcionamento dos eléctrodos quando imersos em soluções de halogenetos interferentes.

Recebido 28/Novembro. 1979

AGRADECIMENTOS

O trabalho relatado neste artigo foi realizado no âmbito do programa de Contratos de Desenvolvimento da Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnológica — Contrato 50.78.127, entre a JNICT e a Faculdade de Ciências do Porto (Departamento de Química). Agradece-se a estas duas instituições o financiamento concedido para equipamento e despesas correntes.

Agradece-se, ainda, o apoio do Instituto Nacional de Investigação Científica à Linha 4A, Construção e Aplicações de Eléctrodos Selectivos de Iões, do Centro de Investigação em Química da Universidade do Porto.

Agradece-se à Sr.^a D. M. Isabel R. G. F. Sampaio e ao Sr. António J. T. Sousa a colaboração prestada na execução de tarefas laboratoriais de rotina.

BIBLIOGRAFIA

- [1] LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C., *Rev. Port. Quím.*, **1**, 15(1979).
- [2] SEKERKA, I., LECHNER, J. F. e WALES, R., *Water Res.*, **9**, 663(1975).
- [3] HINDIN, E., *Water Sewage Work*, Set., 60(1975).
- [4] SEKERKA, I., LECHNER, J. F. e HARRISON, L., *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 625(1977).
- [5] MARSHALL, G. B. e MIDGLEY, D., *Analyst*, **103**, 438(1978).
- [6] KRIEG, D. R. e SUNG, D., *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, **8**, 109(1977).
- [7] HAYNES, S. J., *Talanta*, **25**, 85(1978).
- [8] OLADE, M. A., *J. Min. Geol.*, **13**, 28(1976).
- [9] DE CLERG, H. L., MERTENS, J. e MASSART, D. L., *J. Agric. Food Chem.*, **22**, 153(1974).
- [10] MULDOON, P. J. e LISKA, B. J., *J. Dairy Sci.*, **54**, 117(1971).
- [11] HEHIR, A. F., BECK, C. G. e PRETTEJOHN, H. F., *Aust. J. Dairy Technol.*, **26**, 110(1971).
- [12] SWEETSUR, A. W. M., *Analyst*, **99**, 690(1974).
- [13] RANDELL, A. W. e LINKLATER, P. M., *Aust. J. Dairy Technol.*, **27**, 51(1972).
- [14] HOLSINGER, V. H., POSATI, L. P. e PALLANSCH, M. J., *J. Dairy Sci.*, **50**, 1189(1967).
- [15] SU, Y. S., MAGLIOCCA, T. S., SUGAWARA, K. F., STRZEGOWSKI, W. R. e WILLIAMS, J. P., *Anal. Chim. Acta*, **98**, 115(1978).
- [16] SAFFIGNA, P. G., KEENEY, D. R. e HENDRICKSON, L. L., *Commun. Soil Sci. Plant Analysis*, **7**, 691(1976).
- [17] BANKS, H. J., DESMARCHELIER, J. M. e ELEK, J. A., *Pestic. Sci.*, **7**, 595(1976).
- [18] CONACHER, H. B. S. e MCKENZIE, A.D., *J. Ass. Offic. Anal. Chem.*, **60**, 918(1977).
- [19] SELIG, W., *Mikrochim. Acta*, 453(1973).
- [20] CRECELIUS, E. A., *Anal. Chem.*, **47**, 2034(1975).
- [21] O'REILLEY, J. E., *J. Chem. Ed.*, **56**, 279(1979).
- [22] HONDA, A., KASHIMOTO, M. e HONDA, S., *Anal. Chim. Acta*, **97**, 391(1978).
- [23] ELMEHRIK, Y. I., MAREI, S. A. e HASSAN, S. S. M., *The Libyan Journ. of Science*, **6A**, 23(1976).
- [24] MOTOMAKA, J., IKEDA, S. e TANAKA, N., *Anal. Chim. Acta*, **105**, 417(1979).
- [25] IKEDA, S., *Anal. Lett.*, **7**, 343(1974).
- [26] IKEDA, S. e MOTOMAKA, J., *Anal. Chim. Acta*, **90**, 257(1977).
- [27] CHRISTOVA, R. e NOVIRISHKA, M., *Mikrochim. Acta*, 483(1978).
- [28] CHRISTOVA, R., IVANOVA, M. e NOVIRISHKA, M., *Anal. Chim. Acta*, **85** 301(1976).
- [29] OSCH, G. W. S. e GRIEPINK, B., *Z. Anal. Chem.*, **284**, 267(1977).
- [30] VANDEPUTTE, M., DRYON, L. e MASSART, D. L., *Anal. Chim. Acta*, **91**, 113(1977).
- [31] KOJIMA, T., ICHISE, M. e SEO, Y., *Japan Analyst*, **20**, 20(1971).
- [32] KOJIMA, T., ICHISE, M. e SEO, Y., *Japan Analyst*, **24**, 7(1975).
- [33] KOJIMA, T., ICHISE, M. e SEO, Y., *Anal. Chim. Acta*, **101**, 273(1978).
- [34] DEGUCHI, T., KUMA, T. e NAGAI, H., *J. Chromatogr.*, **152**, 349(1978).
- [35] I. U. P. A. C., Analytical Chemistry Division on Analytical Nomenclature, «Recommendations for Nomenclature of Ion-Selective Electrodes», *Pure Appl. Chem.*, **48**, 129, 1976.
- [36] LIMA, J. L. F. C. e MACHADO, A. A. S. C., «Nomenclatura sobre Eléctrodos Selectivos de Iões», Comunicação ao Primeiro Encontro Nacional de Química, Lisboa 1978, Relatório Técnico do Centro de Investigação em Química (U. P.), Porto(1977).
- [37] LAKSHMINARAYANAIAH, N., «Membrane Electrodes», Academic Press, 1976, p. 114.
- [38] PAPESCI, G., BORDI, S. e CARLA, M., *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 1807(1978).
- [39] ROSS, J. W., «Solid-State and Liquid Membrane Ion-Selective Electrodes», em DRUST, R.A. (Ed.), «Ion-Selective Electrodes», National Bureau of Standards Special Publication n.º 314. Washington, 1969, cap. 2, p. 78.
- [40] PUNGOR, E., HARAS, J. e TOTH, K., *Z. Chem.*, **5**, 9(1965).
- [41] PUNGOR, E. e TOTH, K., *Analyst*, **95**, 625(1970).
- [42] MESARIC, S. e DAHMEN, E. A. M. F., *Anal. Chim. Acta*, **64**, 431(1973).
- [43] SYKUT, K. e PRZEGALINSKI, M., *Folia Societatis Scientiarum Lublinensis*, **16**, 15(1974).
- [44] RUZICKA, J., LAMM, C. G. e TJELL, J. C., *Anal. Chim. Acta*, **62**, 15(1972).
- [45] RUZICKA, J. e LAMM, C. G., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 1(1971).
- [46] ORION RESEARCH INC., «Instruction Manual, Halide Electrodes», 1973.
- [47] PHILIPS INDUSTRIES, «Guide of the use of Ion Selective Electrodes, Solid State IS550 series», Eindhoven, 1973.
- [48] MOODY, G. J. e THOMAS, J. D. R., «Selective Ion Sensitive Electrodes», Merrow, Watford, 1971, p. 16.
- [49] KIELLAND, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **59**, 1675(1937).
- [50] WELLS, A. F., «Structural Inorganic Chemistry», 4.ª ed., Clarendon Press, Oxford, 1975, p. 349.
- [51] VESELEY, J., *Coll. Czech. Chem. Commun.*, **39**, 710(1974).
- [52] KENNEDEY, J. H. e BOODMAN, E., *J. Phys. Chem.*, **74**, 2174(1970).
- [53] BAILEY, P. L., «Analysis with Ion-Selective Electrodes», Heyden & Son, Ltd., Londres, 1976, p. 96.

- [54] HASS, K. e JELLINEK, K., *Z. Phys. Chem.*, **162A**, 153 (1933).
- [55] SILLEN, L. G. e MARTELL, A. E., «Stability Constants of Metal Ion Complexes», Special Publication n.º 17, The Chemical Society, Londres, 1964.
- [56] MARTON, A. e PUNGOR, E., *Anal. Chim. Acta*, **54**, 209 (1971).
- [57] BUCK, R. P. e SHEPARD JR., V. R., *Anal. Chem.*, **46**, 2097 (1974).
- [58] Ref. 53, p. 81.
- [59] CZABAN, J. D. e RECHNITZ, G. A., *Anal. Chem.*, **45**, 471 (1973).
- [60] RECHNITZ, G. A. e KRESZ, M. R., *Anal. Chem.*, **38**, 1786 (1966).
- [61] PARTHASARATHY, N., BUFFLE, J. e MONNIER, D., *Anal. Chim. Acta*, **68**, 185 (1974).
- [62] PUNGOR, E., *Anal. Chem.*, **39**, 28A (1967).
- [63] COVINGTON, A. K., «Heterogenous Membrane Electrodes», em Durst, R. A. (Ed.), ref. (39), p. 96.
- [64] MORE, W. E., KAHR, G. e SIMON, W., *Anal. Chem.*, **46**, 1538 (1974).
- [65] KONTOYANNAKOS, J., MOODY, G. J. e THOMAS, J. D. R., *Anal. Chim. Acta*, **85**, 47 (1976).
- [66] RECHNITZ, G. A., KRESZ, M. R. e ZAMOCHNICK, S. B., *Anal. Chem.*, **38**, 973 (1966).
- [67] VAN DER LEEST, R. E. e GEVEN, A., *J. Electroanal. Chem.*, **90**, 97 (1978).
- [68] COVINGTON, A. K., «Reference Electrodes», em Durst, R. A. (Ed.), ref. 39, p. 123.
- [69] Ref. 53, pág. 95.
- [70] BIEDERMANN, G. e SILLEN, L. C., *Acta Chem. Scand.*, **14**, 717 (1960).
- [71] COTTON, F. A. e WILKINSON, G., «Advanced Inorganic Chemistry», 3.ª edição, Interscience, 1972, p. 475.
- [72] LECHNER, J. e SEKERKA, I., *J. Electroanal. Chem.*, **57**, 317 (1974).
- [73] LECHNER, J. e SEKERKA, I., *J. Electroanal. Chem.*, **69**, 339 (1976).
- [74] SEKERKA, I. e LECHNER, J. F., *Anal. Lett.*, **9**, 1099 (1976).
- [75] Ref. 39, pág. 82.
- [76] BUCK, R. P., *Anal. Chem.*, **40**, 1432 (1968).
- [77] PUNGOR, E. e TOTH, K., *Anal. Chim. Acta*, **47**, 291 (1969).
- [78] KLASSENS, H. A. e GOOSSEN, J., *Anal. Chim. Acta*, **88**, 41 (1977).
- [79] RADIOMETER A/S, «Selectrodes F1012 Cl, F1022 Br, F1032 I Data Sheets», Copenhaga.
- [80] Ref. 48, pág. 19-20.
- [81] HULANICKI, A. e LEWENSTAM, A., *Talanta*, **24**, 171 (1977).

ABSTRACT

Chloride, bromide and iodide ion-selective electrodes have been made by lining a suport of electrically conductive silver epoxy with a layer of mixture of silver(I) halide and silver(I) sulphide. The performance of the electrodes in response to halides and silver(I) has been determined. Calibration curves, Reilley's diagrams, response times and potentiometric selectivity coefficients are discussed in this paper. These tests show that the electrodes have quality similar to that of commercial Orion 94-00-A and Philips ISS50 halide ion selective electrodes.

