

Este exemplar corresponde à redação
final desta Tese, defendida e
aprovada pela comissão julgadora.

J.O., 22/11/84

Paulo V. J.

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE ÁCIDA DO
CÁTION COMPLEXO TRIS -(2,2'BIPIRIDINA)
FERRO(II) EM PRESENÇA DE DIFERENTES A
NÍONS.

José Geraldo de Menezes Lira

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE MESTRADO

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Joaquim de Souza Vichi

ESTUDO CINÉTICO DA HIDRÓLISE ÁCIDA
DO CÁTION COMPLEXO TRIS-(2,2'-BIPI-
RIDINA) FERRO (II) EM PRESENÇA DE DI-
FERENTES ANÍONS.

José Geraldo de Menezes Lira

Campinas

- 1984 -

Aos meus pais (in mem6ria)

À Marileide pelo grande incentivo

Aos meus filhos.

eu dedico

A não violência nunca deve ser usada como um
escudo para a covardia.

É uma arma para os bravos.

(GANDHI)

AGRADECIMENTOS

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS:

- Ao Prof. Dr. Eduardo J. de Souza Vichi, pela orientação deste trabalho.
- Ao Prof. Dr. Natarajan Subramanian, pela dedicada colaboração.
- Ao Prof. Dr. Matthieu Tubino, pela ajuda prestada na elaboração deste trabalho.
- Ao colega e amigo José Geraldo de Paiva Espínola pela excelente colaboração.
- À Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade concedida.
- Ao amigo Antonio do Vale Melo Filho, pelo incentivo e apoio que se fizeram sempre presentes, durante a elaboração deste trabalho.
- Aos colegas do Departamento de Química da UFPb., em especial àqueles do departamento de Química Geral e Inorgânica, que de alguma maneira colaboraram na elaboração deste trabalho.

- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.
- À Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.
- À Financiadora Nacional de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro.
- À Marilene Carlos do Vale Melo, pela colaboração.
- Aos colegas Bertolino, Angela Aud, Mário Ugulino, Irma Lauff, Roldão, José do Patrocínio e Angela Araújo, pelas sugestões.
- À Sra. Neusa C. Moraes e José A. Carvalho, pela dedicada ajuda técnica.

ÍNDICE

	Página
RESUMO	1
SUMMARY	2
1. INTRODUÇÃO	3
1.1. Cinética e Mecanismo de Dissociação de Complexos Ferro(II) - α - Diiminas	3
1.2. Ação da Água sobre a Dissociação de Complexos de Ferro(II) - α - Diiminas	6
1.3. Influência de Ânions na Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Formação de Pares Iônicos	8
2. OBJETIVO	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. Aparelhagem Utilizada	15
3.2. Material Volumétrico	16
3.3. Preparação e Purificação do Complexo	16
3.4. Preparação e Padronização das Soluções	16
3.5. Medidas Cinéticas	19
3.6. Cálculo das Constantes de Velocidade Experimentais	20
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS	22
4.1. Resultados Cinéticos	22
4.2. Variação das Constantes de Velocidade em fun-	

ção da Concentração dos Ânions	28
5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	43
6. CONCLUSÕES	53
7. BIBLIOGRAFIA	57
8. APÊNDICE 1	61
9. APÊNDICE 2	69

ÍNDICE DE TABELAS

Pagina

TABELA 1.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de Brometo de Potássio	24
TABELA 2.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de Brometo de Amônio	25
TABELA 3.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Brometo de Potássio	29
TABELA 4.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Brometo de Amônio	29
TABELA 5.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Fluoreto de Potássio	30
TABELA 6.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Iodeto de Potássio	30

TABELA 7.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Nitrato de Potássio	31
TABELA 8.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Sulfato de Amônio	31
TABELA 9.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Fosfato Ácido de Potássio	32
TABELA 10.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Acetato de Potássio	33
TABELA 11.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade em presença de Tiocianato de Potássio	33
TABELA 12.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de Fluoreto de Potássio	62
TABELA 13.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de Iodeto de Potássio	63
TABELA 14.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de Nitrato de Potássio	64
TABELA 15.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de Sulfato de	

Amônio.....	65
TABELA 16. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Fosfato Ácido de Potássio	66
TABELA 17. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Acetato de Potássio.....	67
TABELA 18. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Tiocianato de Potássio	68

ÍNDICE DE FIGURAS

Pagina

FIGURA 1.	Variação das Constantes de Velocidade de 1. ^a ordem de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração de ácidos minerais	9
FIGURA 2.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de Brometo de Potássio	20
FIGURA 3.	Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de Brometo de Amônio	27
FIGURA 4.	Variação das Constantes de Velocidade de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal de Brometo de Potássio	34
FIGURA 5.	Variação das Constantes de Velocidade de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal de Brometo de Amônio	35
FIGURA 6.	Variação das Constantes de Velocidade de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal de Iodeto de Potássio	36

FIGURA 7. Variação das Constantes de Velocidade de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal de Fluoreto de Potássio	37
FIGURA 8. Variação das Constantes de Velocidade de Dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal do Sulfato de Amônio	38
FIGURA 9. Variação das Constantes de Velocidade de Dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal do Tiocianato de Potássio	39
FIGURA 10. Variação das Constantes de Velocidade de Dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal do Fosfato Ácido de Potássio	40
FIGURA 11. Variação das Constantes de Velocidade de Dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal do Nitrato de Potássio	41
FIGURA 12. Variação das Constantes de Velocidade de Dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ com a concentração molal do Acetato de Potássio	42
FIGURA 13. Modelo Estrutural de Basolo	45
FIGURA 14. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Sulfato de Amônio	70
FIGURA 15. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Iodeto de Potássio	71
FIGURA 16. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de	

- lnA com t em presença de Fluoreto de Potássio ..-	73
FIGURA 17. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Tiocianato de Potássio.....	74
FIGURA 18. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Fosfato Ácido de Potássio	75
FIGURA 19. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Nitrato de Potássio	76
FIGURA 20. Hidrólise Ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de - lnA com t em presença de Acetato de Potássio	77

SIMBOLOGIA

bipy	-	bipiridina
phen	-	fenatrolina
gmi	-	glioxalbismetilimina
eq.	-	equação
El	-	eletrófilo
Nu	-	nucleófilo
L	-	ligante

R E S U M O

Estudos cinéticos da dissociação ácida catalizada do complexo (2-2'-bipiridina) Fe (II) foram investigados na presença de diferentes ânions (Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SCN^- , HPO_4^{2-} e CH_3COO^-). Foram utilizados sais de amônio e potássio para minimizar o efeito catalítico do cátion. As medidas de velocidade de reação foram feitas a 30°C com soluções $\sim 10^{-4}$ M do complexo $\sim 10^{-3}$ M de H^+ e 0,2 M do ânion. Quando a concentração do ânion foi zero, a constante de velocidade para o processo de pseudo primeira ordem foi: $\sim 2,7 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$. Contudo quando a reação foi realizada na presença de ânion foi verificado um aumento ou decréscimo de sua velocidade, dependendo da natureza e concentração desse ânion. Os resultados levaram a valores de k_{obs} variando de $9,18 \times 10^{-4} \text{s}^{-1}$ a $1,0 \times 10^7 \text{s}^{-1}$.

Br^- , I^- e SCN^- produziram um aumento na velocidade de reação até um valor máximo de k_{obs} ; este efeito seguiu a seguinte ordem $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^-$. Após atingido este máximo ocorreu um constante decréscimo na velocidade à medida que aumentamos a concentração do ânion. SO_4^{2-} retardou a dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$; k_{obs} decresceu linearmente à medida em que foi aumentada a concentração de $[\text{SO}_4^{2-}]$. NO_3^- foi o único

anion estudado que não exerceu nenhuma influência na velocidade de reação. Nos casos de F^- , HPO_4^{2-} e CH_3COO^- , ocorreu uma diminuição brusca no valor de k_{obs} quando os anions estavam presentes em concentrações baixas; isto foi seguido por um aumento linear de k_{obs} quando aumentou-se a concentração de F^- , porém nenhuma variação dessa natureza foi observada para CH_3COO^- e HPO_4^{2-} ; portanto os mesmos exibem um comportamento diferente de F^- .

Incluimos nossa tentativa de interpretação dos efeitos observados e causados pela presença desses vários anions na velocidade de dissociação de $Fe(bipy)_3^{2+}$ em termos de um ou mais de um dos seguintes fatores: formação de par iônico, capacidade do anion para ataque nucleofílico, hidratação do anion e remoção de H^+ do meio da reação.

A B S T R A C T

Kinetic studies of the acid-catalysed dissociation of tris (2-2' - bipyridine) Fe(II) complex were carried out in the presence of different anions (Br^- , I^- , F^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , SCN^- , HPO_4^{2-} e CH_3COO^-). Potassium or ammonium salts were used in order to minimize the catalytic effect of the cation. Rate measurements were made at 30°C with solutions which were $\sim 10^{-14}$ M in the complex, $\sim 0,001$ M in H^+ and $0 - 2$ M in the anion. For zero concentration of the added anion, the pseudo-first order rate constant for the process, k_{obs} , was $\sim 2,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$. However, the presence of the anion caused the rate to increase or decrease depending upon its nature and concentration, resulting in values of k_{obs} in the range $9,18 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1} - 0,001 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$.

Br^- , I^- and SCN^- produced an initial increase in the rate upto a maximum in the value of k_{obs} , the effect following the order $\text{SCN}^- > \text{I}^- > \text{Br}^-$. Beyond the maximum, there was a steady decrease in the rate with increase in the concentration of the anion. SO_4^{2-} was found to retard the dissociation of $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, k_{obs} decreasing linearly with increase

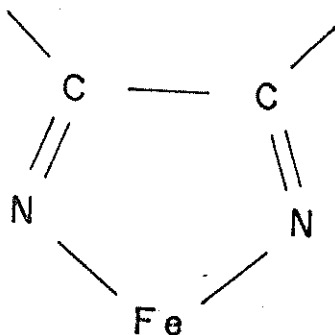
in $[\text{SO}_4^{2-}]$. NO_3^- was the only anion included in this study which did not demonstrate any influence on the overall rate of the reaction. In the case of F^- , HPO_4^{2-} and CH_3COO^- , there was a sudden drop in k_{obs} at very low concentrations; this was followed by a linear increase of k_{obs} with concentration for F^- , and virtually no change at all for CH_3COO^- ; HPO_4^{2-} (presented a more complicated behaviour).

An attempt has been made to interpret the observed effects of the various anions on the rate of dissociation of $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ in terms of one or more of the following factors: ion-pair formation, capacity of the anion for nucleophilic attack, anion-hydration and removal of H^+ from the reaction medium.

1. INTRODUÇÃO

1.1. CINÉTICA E MECANISMO DE DISSOCIAÇÃO DE COMPLEXOS FERRO(II) - α -DIIMINAS

Os estudos relacionados com complexos de diiminas com metais de transição, tiveram início com os trabalhos de Blau (1 - 4), no final do século XIX, quando ele relatou a preparação e propriedades de complexos 2,2-bipiridina (bipy) e 1,10-fenatrolina (phen), com vários íons metálicos. Entre estes estão os complexos de ferro(II) - diiminas ou ferro(II) - azoidenos, que possuem como característica o anel de cinco membros:



Este grupo cromóforo, é responsável pela cor vermelha intensa dos complexos ferrosos, que sob

ação de agentes oxidantes se transformam nos correspondentes complexos férricos azuis.

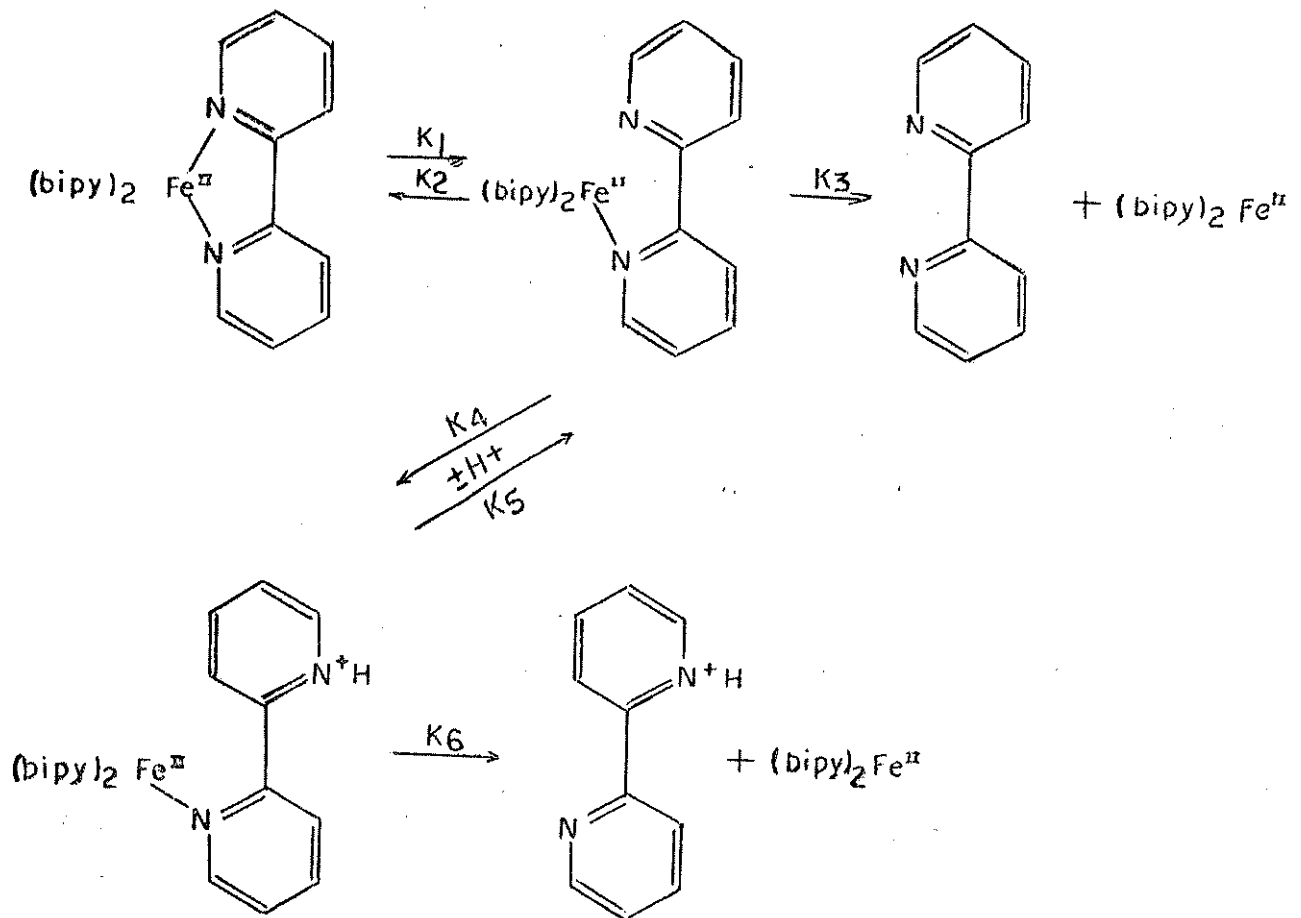
Em meados de 1948, Lee, Kolthoff e Leusing, deram início ao estudo cinético da dissociação ácida de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ (5,6). Pouco depois, Krumholz(7) e Baxendale e colaboradores (8) se interessaram pelo estudo do complexo $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Posteriormente, outros autores, tais como, Basolo e colaboradores (9,10,11), passaram a estudar estes sistemas e ainda Davies e colaboradores (12-16). Esses estudos foram estendidos por Krumholz(17) a glioxalbismetilimina, $\text{Fe}(\text{gmi})_3^{2+}$ por Vichi e Krumholz aos complexos com ligantes 2-piridinolinas(18) e por Tubino e Vichi (19), aos complexos com ligantes 2-piridilcetiminas.

De um modo geral, observou-se que a hidrólise desses complexos é catalizada por ácido, obedecendo a uma lei cinética do tipo:

$$\frac{-d[\text{FeL}_3^{2+}]}{dt} = \frac{k_o k_c + k_\infty [\text{H}^+][\text{FeL}_3^{2+}]}{k_c + [\text{H}^+]} \quad \text{eq. 1}$$

onde k_o e k_∞ , são as constantes de velocidade limite para $[\text{H}^+]$ zero e infinito, respectivamente.

Basolo e colaboradores (9), propuseram um mecanismo para a dissociação de complexos $\text{Fe}(\text{II})-\alpha$ -diiminas, catalizadas por ácidos, com base nos estu-



MECANISMO PROPOSTO POR BASOLO E COLABORADORES (9)

dos do cátion $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$:

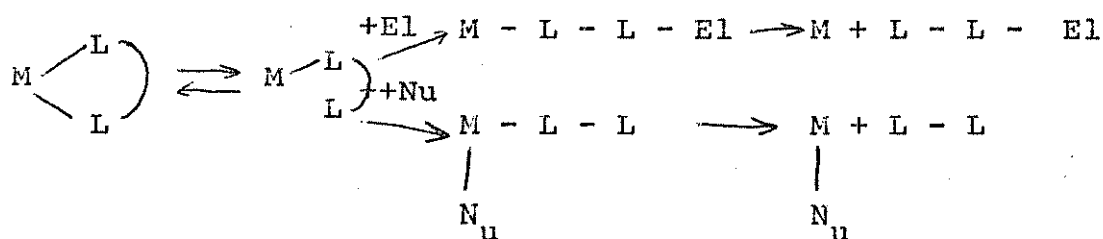
O passo determinante da reação é o rompimento de uma das ligações ferro-nitrogênio. A quebra de uma dessas ligações , resulta num intermediário semi-ligado que, por sua vez, tende a restabelecer a ligação anterior ou romper a segunda ligação.

A catálise ácida é explicada pela protonação do nitrogênio livre no intermediário semi-ligado, dificultando a recomposição da ligação ferro-nitrogênio original.

A única exceção a esse comportamento é a $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, para a qual não se observa catálise por prótons, sendo que um aumento na concentração hidrogeniônica provoca, inclusive, um pequeno retardamento na velocidade de hidrólise. O motivo disto é que a molécula de ortofenantrolina é rígida, não permitindo a realização da rotação de um dos anéis como no caso da piridina, para receber um próton. Deste modo, o passo determinante da dissociação de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ deve ser a saída de uma molécula de ligante por inteiro (10,20).

O esquema de reação proposto por Basolo e colaboradores (9), sugere um comportamento mulgeral para ligantes bi ou multidentados(21). Considerando-se a dissociação dos complexos em passos distintos, deve-se esperar uma

reversibilidade no processo, devido ao fato do átomo coordenante permanecer nas vizinhanças da esfera de coordenação. Esse processo pode, então, ser dificultado por um eletrófilo (El), que reaja com o átomo ligante livre do grupo quelato e/ou por um nucleófilo (Nu), que ocupe o lugar vago na esfera de coordenação do metal, provocando em ambos os casos, um aumento na velocidade de dissociação. O esquema geral é:



Os resultados cinéticos obtidos para acetilacetonaatos de níquel (22), oxovanádio(IV) e berílio(II) (23) e de complexos de níquel com EDTA (24), confirmaram a generalidade desse mecanismo. De um modo geral, os resultados das medidas cinéticas de dissociação de complexos ferro (II) - diiminas, foram interpretados em termos da existência de um equilíbrio entre o intermediário semi-ligado e a sua forma protonada (9,18,25).

1.2. AÇÃO DA ÁGUA SOBRE A DISSOCIAÇÃO DE COMPLEXOS DE FERRO(II) - α - DIIMINAS

A importância da água no processo de dissociação de complexos $Fe(phen)_3^{2+}$, $Fe(bipy)_3^{2+}$ e derivados, e em complexos de ferro(II) com piridinaliminas e piridincetoiminas, tem sido demonstrada em inúmeros trabalhos (10,11,26-34).

Os resultados são em geral interpretados com base no modelo estrutural proposto por Basolo e col. (11,26). Segundo este modelo, em complexos como $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, por exemplo, existem três bolsões principais entre as moléculas do ligante, que podem acomodar até duas moléculas de água em cada um. A presença dessas moléculas de água nos bolsões podem acarretar dois efeitos opostos sobre a velocidade de dissociação do complexo. Por um lado, estas moléculas podem ocupar imediatamente o lugar deixado vago na esfera de coordenação do metal pelo rompimento de uma das ligações metal-nitrogênio, facilitando a dissociação. Por outro lado, a presença das moléculas de água nos bolsões restringe a liberdade de movimento dos ligantes dificultando a dissociação. Basolo e col. (26) explicam a maneira irregular em que a velocidade de dissociação do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ varia com a fração molar de metanol, em misturas metanol-água, em função da predominância de um ou de outro efeito.

A hipótese da ocupação dos bolsões por moléculas de água, e sua ligação parcial com o metal central é confirmada por estudos infravermelho, realizados por Burchett e Meloan (27). A conclusão desses autores é de que pode haver moléculas de água ligadas ao metal com base nas duas bandas distintas de estiramento OH observadas no espectro desses complexos.

Em estudos sobre a hidrólise ácida do complexo $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, Raman (28) considera a possibilidade de um ataque nucleofílico da água na posição deixada vaga pelo nitrogênio na formação do intermediário semi-ligado, sugerindo uma possível ponte entre esta molécula de água e o nitrogênio liberado.

Gillard e colaboradores (35) defendem a hipóte-

se de que o ataque inicial da água ocorre em um dos nitrogênios do ligante, antes do rompimento da ligação.

Mais recentemente, os efeitos de cátions sobre a cinética de dissociação dos complexos $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ em água (30, 32, 33) e tris(5-nitro-1,10-fenantroline) ferro(II) em soluções aquosas binárias (31) têm sido atribuídos à capacidade dos cátions de alterar a "estrutura" da água líquida.

1.3. INFLUÊNCIA DE ANÍONS NA HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. FORMAÇÃO DE PARES IÔNICOS.

A existência de um possível efeito salino, foi mencionado pela primeira vez nos trabalhos de Lee, Kolthoff e Leussing (6), com base na observação feita em relação à diminuição da constante de hidrólise ácida de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, quando aumentava-se a concentração de ácido sulfúrico no meio da reação.

Baxendale e George (36), determinaram as velocidades de dissociação de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ na presença de diferentes ácidos, HNO_3 , HCl , H_2SO_4 e HClO_4 . Eles observaram que na região de pH do meio, entre 2,2 e 2,8, a velocidade de dissociação seguiu a primeira ordem e k foi independente do pH. Contudo, nas concentrações de H^+ bem mais altas, houve um aumento de k com $[\text{H}^+]$. Em concentrações de H^+ abaixo de 0,5N, k foi o mesmo para todos os ácidos, enquanto acima dessa concentração, a ordem observada foi $\text{HNO}_3 > \text{HCl} > \text{HClO}_4$. Porém, nessas concentrações altas, o complexo precipita na presença de HClO_4 e tende a sofrer oxidação com HNO_3 ; isto implica em que os valores de k obtidos nessas condições, não são representa

tivos da dissociação do complexo. No caso de HCl e H₂SO₄ o k aumenta com a concentração de H⁺, até atingir o mesmo valor de máximo (figura 1). A diferença reside no fato da curva de HCl atingir este máximo em concentrações menores de ácido.

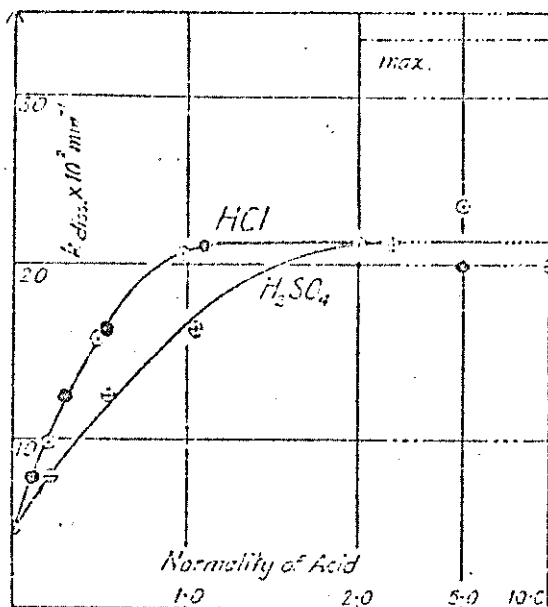


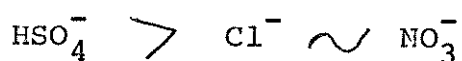
FIG. 7.—The variation of the first-order dissociation rate constant of $\text{Fe}(\text{Dipy})_3^{++}$ at 31.8°C with the concentration of mineral acid. The maximum indicated should be reached if eqn. (9) holds.

Figura 1

Contudo, supondo ser o HSO_4^- um ácido suficientemente fraco para se desprezar a concentração de prótons dele proveniente e, dividindo-se graficamente por dois a concentração hidrogeniônica do ácido sulfúrico, Tubino (20) verificou a ocorrência da sobreposição das duas curvas. Baxendale e George (36) também observaram a aceleração da reação ao adicionar NaCl ($[\text{Cl}^-]$ até 2,0M) em solução de HCl (0,2N), e um retardamento, quando foi adicionado Na_2SO_4 ($[\text{SO}_4^{2-}]$ até 2,0M) em solução de H₂SO₄ (0,2N). O efeito do íon sulfato adicionado ao ácido sulfúrico, foi explicado como sendo devido a ini-

bição da dissociação de HSO_4^- , resultando em uma concentração reduzida de H^+ .

Dickens, Basolo e Neumann(10) mostraram a influência de ânions e cátions, sobre a racemização e dissociação da ferrina, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{3+}$, e sobre a constante de dissociação da ferroína, $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$. Os autores consideram que os ânions podem ter dois efeitos distintos; um direto e resultante do campo negativo formado ao redor do íon complexo e o outro indireto, causado pelo decréscimo da atividade da água. Estes autores, observaram que a efetividade em retardar a reação é:



e procuraram explicar o efeito dos ânions sobre as constantes de dissociação, em termos de formação de pares-iônicos, que se dissociam mais rapidamente que o "complexo livre".

Estudando a dissociação de complexos de derivados de orto-fenantrolina com $\text{Fe}(\text{II})$, em soluções água - álcool t-butílico contendo ácido fosfórico, clorídrico, sulfúrico, nítrico ou perclórico, Burgess(37) chega a admitir, embora com reservas, a formação de pares iônicos que reagiriam mais rapidamente que o complexo livre.

Neste ponto é interessante mencionar alguns aspectos do trabalho de Seiden, Basolo e Neumann(11) sobre a dissociação e racemização dos percloratos de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ em água-metanol e soluções salinas metanólicas. Os autores observaram uma aceleração na velocidade de dissociação com o aumento da fração molar de metanol de 0,0 (água pura) até 0,7. A partir de 0,7 até 1,0 (metanol puro) a velo

cidade sofre um retardamento agudo. O aumento inicial na velocidade, em função da fração molar de metanol, foi atribuído à saída das moléculas de água dos bolsões do complexo, aumentando a liberdade de movimento dos ligantes. Em frações molares de metanol maiores que 0,7, a deficiência de água no complexo solvatado seria responsável pelo decréscimo brusco na velocidade de dissociação. Uma explicação alternativa (20) para o retardamento da velocidade em frações molares elevadas de metanol, seria a formação de pares - iônicos dos complexos com perclorato, mais estáveis que os complexos originais. Essa suposição é apoiada pela baixa solubilidade dos percloratos de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ em metanol. As observações de Johansson (38-40) e Yamamoto e colaboradores (41) sobre a formação de pares iônicos (ou complexos de esfera externa) entre os cations $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ e os anions ClO_4^- , SCN^- , Br^- , Cl^- , F^- , etc reforçam essa suposição.

Johansson (38-40), estudou, por meio de medidas de solubilidade, a formação de pares-iônicos (ou complexos de esfera externa, como ele os intitula) envolvendo as espécies $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$. Este autor destaca que, para a formação do par-iônico, não é suficiente considerar apenas o tamanho e a carga dos íons integrantes. Para ele, suas simetrias, estruturas moleculares e distribuição de cargas são, provavelmente, mais importantes (38). Esse autor admite, inclusive, a formação de pares-iônicos com carga negativa (mais de dois anions por cation), correspondendo ao par-iônico de incrustação (com os anions nos bolsões entre os ligantes) proposto por Tubino (20). Ainda segundo Johansson (39), dois tipos de interação são importantes na formação dos pares iônicos: a atração eletrostática entre o Fe^{2+} e os anions e as interações de vander Walls entre os anions e os ligantes

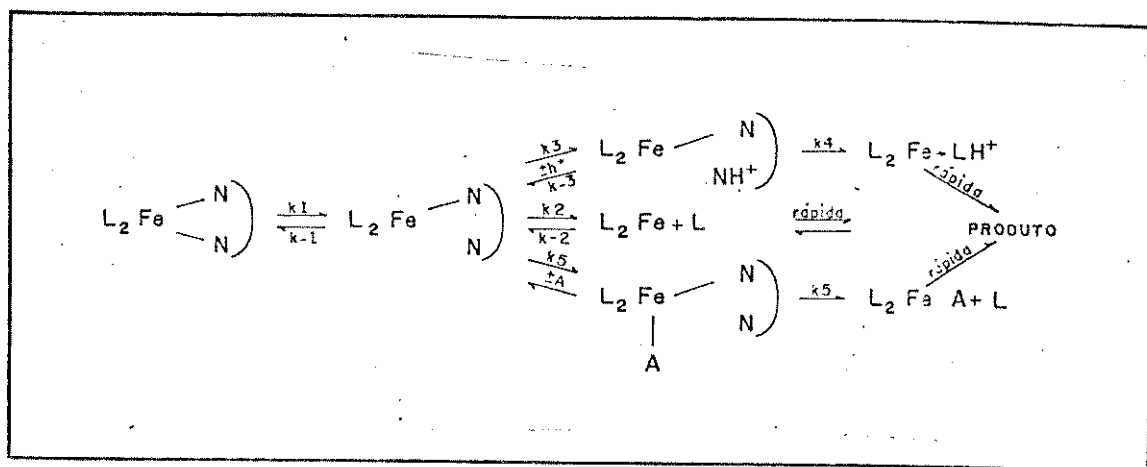
bipy e phen. A força de atração eletrostática depende da profundidade com que os ânions podem penetrar nos bolsões, dependendo portanto de fatores estéricos. Isto favorece os íons menos hidratados como o ClO_4^- comparados com Cl^- e F^- , por exemplo, mais hidratados. Como os bolsões do cátion $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ são menos profundos que os do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, os pares iônicos formados por aquele são mais fortes que os formados por este. As interações de van der Waals dos ânions com os sistemas eletrônicos π dos ligantes bipy e phen tende a favorecer a phen onde a deslocalização dos elétrons π é maior que na bipy. Assim, ânions polarizáveis (moles) como I^- tenderiam a formar pares iônicos mais fortes com $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ que com $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. A interpretação dos efeitos de ânions sobre a dissociação dos complexos deve levar em conta os dois fatores discutidos acima.

Tubino (20) apresenta evidências de formação de pares iônicos por espectroscopia U.V.-visível. Os resultados mostram um deslocamento nos máximos de absorção no ultravioleta tanto, para $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ como para $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ em presença de cloretos, brometos e iodetos. Esses resultados podem ser interpretados como devidos a interações dos ânions com o sistema π dos ligantes.

Dos resultados expostos acima pode-se concluir que pelo menos dois tipos de pares-iônicos devem ser considerados em sistemas contendo $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e diferentes sais: um se forma com a retirada de solvente dos bolsões do complexo com o ânion se alojando nesses bolsões; outro se forma sem a saída do solvente dos bolsões. O primeiro é chamado de esfera interna por Johansson (39) e de incrustação por Tubino; o segundo é chamado de esfera externa por Johansson e mixto (incrustação - esfera externa) por Tubino.

2. OBJETIVO

A dissociação do cátion (2,2'-bipiridina)ferro (II), $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, é um processo que pode ser catalisado por eletrófilos ou nucleófilos (21):



A eficiência catalítica dos nucleófilos depende basicamente de três fatores principais:

1) Capacidade "ferrofílica" do nucleófilo (anion), que está associada à polarizabilidade (moles) do nucleófilo, bem como às características dos orbitais de fronteira do ferro no complexo e do átomo doador no nucleófilo.

2) Solvatação do nucleófilo, medida pelo ΔH_{hid}° que está associada à densidade de carga do átomo doador.

3) Fatores estéricos, relacionados com o volume do nucleófilo, que podem dificultar a sua penetração através da barreira dos ligantes, até a esfera de coordenação do ferro.

O presente trabalho, tem por objetivo, estudar a importância relativa desses fatores na hidrólise ácida da $Fe(bipy)_3^{2+}$, catalisada por ânions.

Para tanto, foram realizadas experiências cinéticas sobre a hidrólise ácida da $Fe(bipy)_3^{2+}$, em soluções salinas, contendo os ânions: fluoreto, cloreto, brometo, iodeto, sulfato, acetato, tiocianato, fosfato e nitrato. As reações foram seguidas, medindo-se a variação, com o tempo, da absorvância da banda de transferência de carga do complexo.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. APARELHAGEM UTILIZADA

Equipamento fotométrico - As medidas cinéticas foram feitas em um espectrofotômetro ZEISS modelo PM2D, de cela fixa, de pequeno volume (0,40ml), que é esvaziada com auxílio de uma bomba. As medidas de transmitância foram feitas com uma precisão de 0,1%, no máximo da escala.

Termostato - Para manter constante a temperatura em que a reação ocorre, utilizou-se um termômetro MASTER LINE, 2095. A variação da temperatura de reação foi de $\pm 0,02^{\circ}\text{C}$, no máximo. As temperaturas de reação foram lidas no próprio banho, usando-se um termômetro de imersão total marca Jumo, com faixa de temperatura de 0 a 50°C e graduado em $0,1^{\circ}\text{C}$, calibrado segundo a referência (20).

Cronômetro - Utilizou-se um cronômetro graduado em 1/5 de segundo, de marca HEUER.

Potenciômetro - Titulações potenciométricas foram realizadas através de um potenciômetro automático Metrohm,

modelo E 536/E 535, equipado com um eletrodo Metrohm, modelo EA 246 de Ag/AgCl, conjugado.

Condutivímetro - As titulações condutométricas empregadas na padronização do acetato de potássio, foram feitas, usando-se um aparelho condutoscópio, modelo E 365 B, da Metrohm Heriseu, cuja constante da cela tinha um valor de $0,0875 \text{ cm}^{-1}$.

3.2. MATERIAL VOLUMÉTRICO

Usou-se balões e pipetas volumétricas, pipetas graduadas e buretas. Foram calibradas com água destilada em equilíbrio térmico com a sala. Os desvios nos volumes foram menores que 0,03%.

3.3. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DO COMPLEXO

O complexo utilizado neste trabalho, já havia sido preparado e purificado por Tubino (20).

3.4. PREPARAÇÃO E PADRONIZAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Solução padrão de nitrato de prata - preparou-se dissolvendo-se um tubo de tritisol (16,987 g de nitrato de prata) (Merck), em água destilada, em um balão volumétrico calibrado (999,1ml), obtendo-se, no final, uma solução, cuja concentração foi de 0,099M. Esta solução foi utilizada na pa

dronização das soluções de ácido clorídrico, brometo, iodêto e tiocianato.

Solução de ácido clorídrico - trabalhou-se esta solução diluindo-se um volume de ácido clorídrico concentrado (RPE - Carlo Erba), em um balão volumétrico de 1 litro, com água destilada. Em seguida foi padronizada com solução padrão de nitrato de prata.

Solução de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ - esta solução foi preparada, dissolvendo-se o complexo em água destilada em quantidade adequada para fornecer uma concentração final, no recipiente de reação, em torno de 10^{-4}M . Em seguida, filtrou-se a solução para eliminar a parte não dissolvida.

Solução dos sais - a preparação das soluções dos sais foi feita por pesagem direta do sal (todos da Merck) e da água, de tal maneira que, no final, sempre se obtinha uma concentração em torno de 3 molal.

Na padronização do cloreto, iodêto, brometo e tiocianato, utilizou-se o método da titulação potenciométrica com nitrato de prata, como o descrito por Vogel (42), usando-se um potenciômetro METROHM, modelo E 520.

O método utilizado (43) para a padronização do sulfato baseiou-se na precipitação de sulfato de bário, que é pouco solúvel. Consiste em adicionar lentamente uma solução diluída de cloreto de bário a uma solução do sulfato, ligeiramente acidificada com ácido clorídrico. O precipitado foi filtrado, lavado com água destilada, calcinado cuidadosamente e pesado o sulfato de bário. A percentagem de sulfato se calcula a partir do peso de sulfato de bário.

Na padronização do nitrato de potássio, em-

pregou-se o método de cromatografia de troca iônica(44), utilizando-se uma resina catiônica (Dowex w - x 8). Este método consiste em passar a solução do sal por uma coluna cromatográfica contendo a resina catiônica, havendo assim, a troca do K^+ pelo H^+ , recolhendo-se o ácido liberado em um bēquer. Em seguida, titula-se este ácido com solução de hidróxido de sōdio decinormal, usando-se vermelho de metila como indicador.

Padronizou-se o fluoreto pelo método da determinação de fluoreto como clorofluoreto de chumbo(45). Este método se baseia na precipitação de clorofluoreto de chumbo, $PbClF$, que se pode pesar como tal ou, mais convenientemente, determinar o cloreto pelo método de Volhard, a partir do qual se calcula a quantidade de fluoreto.

Padronizou-se o fostato através de sua precipitação como fosfomolibdato de amônio $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3 \cdot 2HNO_3 \cdot H_2O$, a $20-45^\circ C$, com um grande excesso de solução de molibdato de amônio em presença de ácido nítrico. O precipitado se transforma em $(NH_4)_3PO_4 \cdot 12MoO_3$, lava-se convenientemente com solução diluída de nitrato de potássio e, em seguida, determina-se o fōsforo no precipitado lavado, titulando-se com solução padronizada de hidróxido de sōdio, usando fenolftaleína como indicador(46).

Na padronização do acetato de potássio, empregou-se o método de titulação condutométrica de substituição(47), onde utilizou-se o HCl $0,1N$ como titulante. Este método se baseia na titulação de um sal de um ácido fraco, com um ácido forte, onde o anion do ácido fraco é deslocado pelo do ácido forte e se libera o ácido fraco sem dissociar. Neste caso, o ion acetato é deslocado pelo ion cloreto.

3.5. MEDIDAS CINÉTICAS

Na execução de cada cinética, utilizou-se nove tubos de ensaio, nos quais, colocou-se 20ml de solução a ser analisada. Esta quantidade de solução foi distribuída da seguinte maneira: no primeiro tubo, colocou-se 16ml da solução salina em estudo, 2ml da solução de HCl e 2ml da solução do complexo. No segundo tubo, colocou-se 15ml da solução salina, 2ml da solução do ácido, 2ml da solução do complexo e 1ml de água. Daí por diante, houve sempre uma diferença de 1ml da solução salina e um aumento de 1ml de H₂O, entre um tubo e o seu consequente.

Os tubos, contendo a água (faz exceção o primeiro), o ácido e a solução salina, foram colocados em um banho para termostatização, à uma temperatura de 30°C, durante 15 minutos. Após este tempo, adicionou-se o complexo. Passados 5 minutos, em média, iniciou-se as medidas cinéticas correspondentes às reações.

As amostras foram retiradas dos frascos de reação com auxílio de uma seringa plástica de 1,0ml, em intervalos de tempo adequados, e transportadas para a cela do aparelho, fazendo-se, logo a seguir, a leitura da transmitância. Fez-se as medidas em sala com ar condicionado, isto para que não houvesse variação na temperatura do ambiente e, com isso, maior estabilização do termostato. O termostato usado para as reações apresentou uma constância de temperatura de $\pm 0,02^\circ\text{C}$, durante todo tempo de reação, por mais longo que este fosse. Este termostato era provido de fonte fria, sendo assim mais fácil a sua estabilização.

O aparelho usado, apresentou a vantagem de

utilizar apenas uma cela fixa de pequeno volume, que é esva-
ziada com auxílio de uma bomba. Isto implica, obviamente, nu-
ma economia de substância e de tempo, permitindo assim, leitu-
ras em intervalos de tempo relativamente curtos, em se compa-
rando com outro aparelho, onde utilizou-se a mesma técnica
de amostragem.

A cada série de medidas, foi verificado o 100%
de transmitância do aparelho, com uso de água destilada.

A concentração do complexo utilizado na rea-
ção, foi da ordem de 10^{-4} M, possibilitando que a reação fosse
seguida na faixa de transmitância de 20 a 75%, o que implica
em cerca de seis meias vidas.

3.6. CÁLCULO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE EXPERIMENTAIS

Calculou-se as constantes de velocidade, a
partir das transmitâncias obtidas. As leituras de transmitân-
cia foram transformadas em absorbâncias (A) e, então, cons-
truiu-se um gráfico na forma de $\ln A$ versus tempo. Na constru-
ção desses gráficos colocou-se todos os valores de $\ln A$ em
função do tempo e, em seguida, traçando-se uma reta, de tal
maneira que conseguisse abranger o maior número possível de
pontos. No cálculo da constante de velocidade, eliminou-se
os pontos que se encontravam muito distantes da reta média. Em
nenhum caso foram desprezados mais de 4 leituras em um total
de 20.

Tratou-se os valores escolhidos, por um pro-
grama de mínimos quadrados, encontrando-se assim, o coeficien-
te angular da reta, que é o valor da constante de velocidade

experimental, pois, como já foi dito anteriormente, esta é uma reação de 1.^a ordem.

4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

4.1. RESULTADOS CINÉTICOS

As medidas cinéticas da dissociação do complexo, foram feitas em soluções contendo os sais de potássio e amônio (KBr, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4Br , KI, K_2HPO_4 , KSCN, KNO_3 , KF e CH_3COOK), cujas concentrações variam de 0 (zero) até 2 molal.

Seguiu-se as reações, medindo-se a variação da intensidade de absorção do complexo $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, no comprimento de onda de 525 nm. Todas as reações foram feitas em um sistema contendo 2 ml de $\text{HCl} \sim 0,01\text{N}$. A concentração de ácido usada ($\sim 0,001\text{N}$, $\text{pH} \sim 3$) foi suficientemente alta para impedir a hidrólise básica do complexo e suficientemente baixa, para minimizar a catálise ácida na dissociação do complexo. Assim, os efeitos observados na velocidade de dissociação do complexo, deveu-se apenas, à presença dos ânions em solução, o que permitiu uma interpretação dos resultados com base nos intermediários semi-ligados, não protonados.

Nas tabelas 1 e 2, são apresentados os dados referentes à variação de $-\ln A$ com o tempo, referentes às cinéticas de dissociação do complexo $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, em presença de brometo de potássio e brometo de amônio, respectivamente.

Os gráficos apresentados nas figuras 2 e 3, mostram a variação do logaritmo natural da absorbância do complexo com o tempo, na presença de HCl e dos sais KBr e NH_4Br . Nos referidos gráficos, as retas individuais foram deslocadas

verticalmente e sucessivamente para permitir a colocação dos dados de várias experiências em uma única figura.

Obteve-se os valores das constantes de velocidade experimentais dos coeficientes angulares destas retas, segundo o método da regressão linear, utilizando-se uma calculadora de mesa TEXAS TI - 55 - II. A reprodutibilidade das constantes experimentais obtidas da repetição de uma mesma experiência, foi melhor que 0,5%.

As tabelas e figuras referentes as demais cinéticas de reação, encontram-se no apêndice.

TABELA 1

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln a$ com t em presença de

BROMETO DE POTÁSSIO

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min.)
	1,143	1,143	1,146	1,143	1,135	1,115	1,132	1,129	1,095	1
	1,297	1,315	1,318	1,312	1,297	1,276	1,300	1,262	1,238	11
	1,467	1,486	1,493	1,480	1,464	1,435	1,442	1,435	1,391	21
	1,641	1,666	1,701	1,669	1,641	1,592	1,596	1,575	1,522	31
	1,822	1,849	1,853	1,833	1,806	1,768	1,749	1,720	1,673	41
	1,990	2,025	1,634	2,003	1,973	1,930	1,910	1,877	1,806	51
	2,161	2,191	2,191	2,171	2,127	2,080	2,071	2,021	1,964	61
	2,306	2,340	2,345	2,328	2,290	2,247	2,221	2,171	2,094	71
	2,464	2,489	2,501	2,489	2,451	2,403	2,380	2,323	2,232	81
	2,608	2,644	2,651	2,644	2,608	2,547	2,521	2,470	2,385	91
	2,757	2,781	2,797	2,797	2,757	2,695	2,666	2,615	2,521	101

INA
I

TABELA 2

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de
BROMETO DE AMÔNIO

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min)
1	0,761	0,750	0,750	0,750	0,769	0,761	0,755	0,775	0,775	1
25	0,921	0,952	0,949	0,941	0,938	0,932	0,902	0,919	0,900	11
1	1,178	1,126	1,138	1,129	1,121	1,098	1,070	1,040	1,048	21
	1,355	1,315	1,306	1,297	1,303	1,268	1,241	1,218	1,180	31
	1,470	1,490	1,467	1,467	1,454	1,432	1,395	1,373	1,309	41
	1,623	1,662	1,662	1,637	1,623	1,596	1,559	1,522	1,464	51
	1,794	1,833	1,829	1,806	1,810	1,757	1,720	1,683	1,630	61
	1,956	1,986	1,990	1,969	1,935	1,918	1,881	1,837	1,764	71
	2,103	2,142	2,142	2,122	2,127	2,080	2,039	1,999	1,918	81
	2,237	2,263	2,268	2,258	2,263	2,216	2,176	2,127	2,048	91
	2,345	2,385	2,368	2,385	2,397	2,237	-	2,274	2,191	101

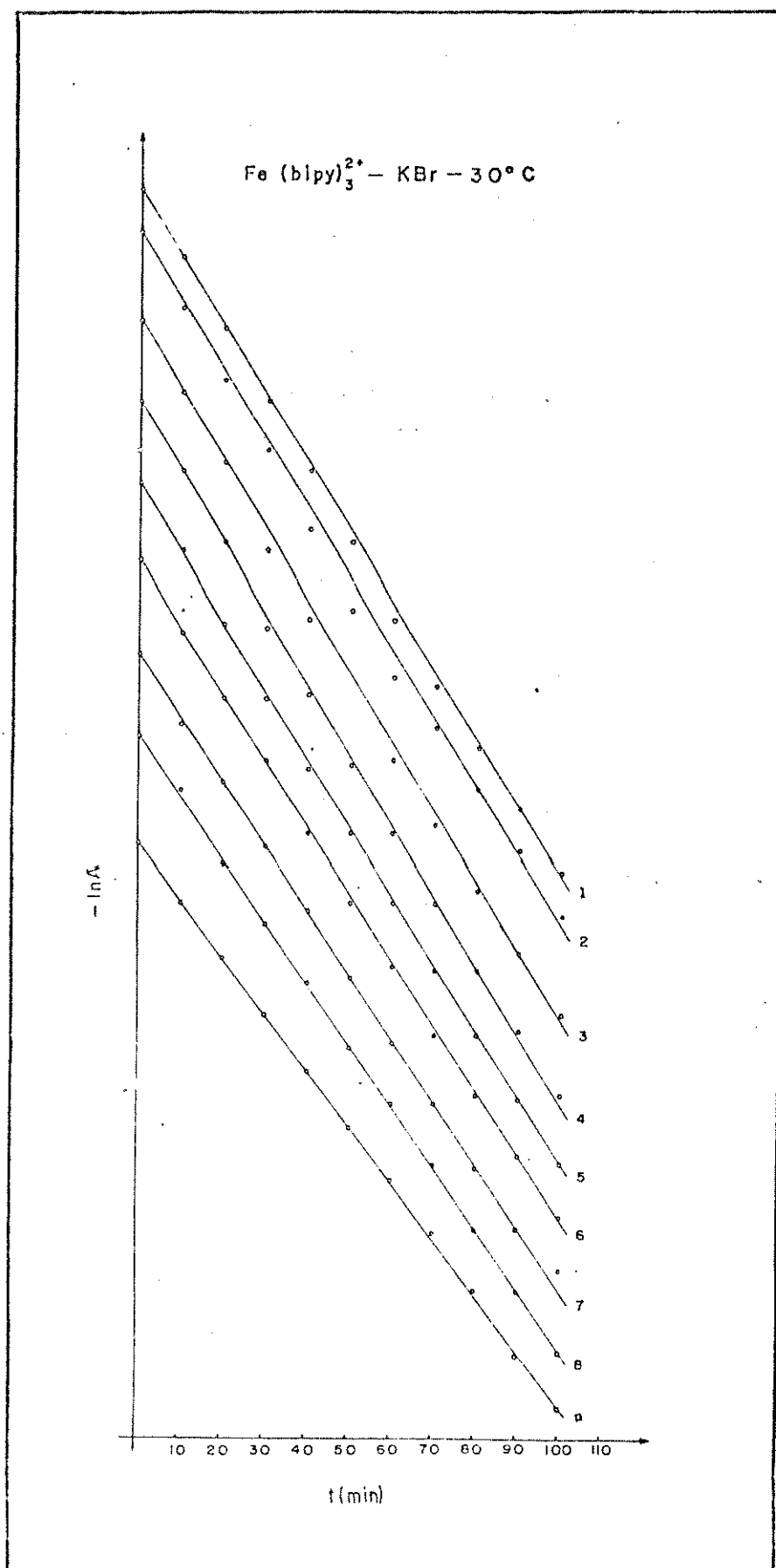


Figura 2

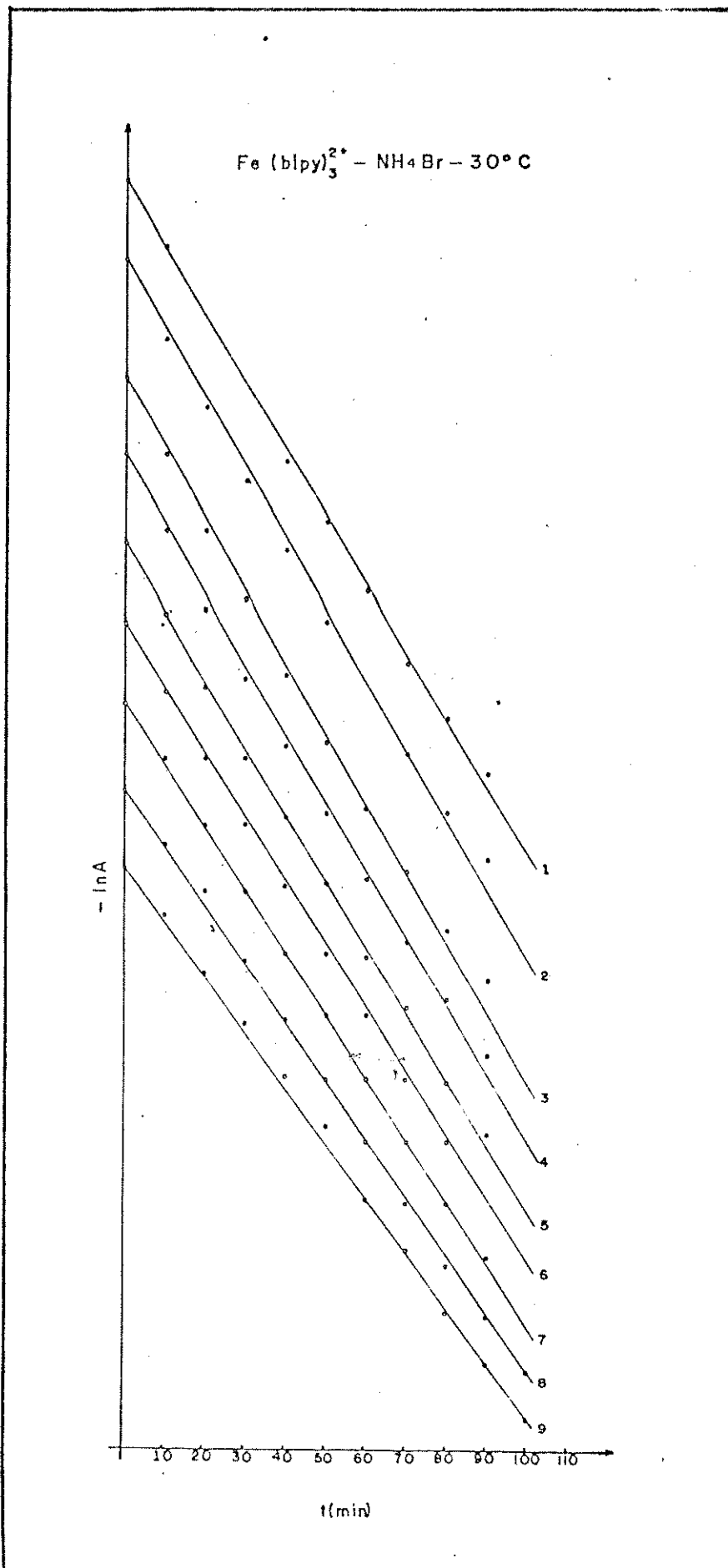


Figura 3

4.2. VARIAÇÃO DAS CONSTANTES DE VELOCIDADE EM FUNÇÃO DA CON- CENTRAÇÃO DOS ANIÖNS

Os valores tabelados para as constantes de velocidade de dissociação do complexo, na presença de diferentes ânions, são apresentados nas tabelas de 3 a 11.

As figuras de 4 a 12 mostram a variação das constantes de velocidade de dissociação do complexo, com a concentração molar dos ânions em estudo.

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade

TABELA 3

BROMETO DE POTÁSSIO

N	conc. sal mol.Kg^{-1}	30°C $k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
1	0	2,72
2	0,125	2,75
3	0,250	2,76
4	0,500	2,77
5	0,750	2,72
6	1,000	2,65
7	1,250	2,58
8	1,500	2,42
9	2,000	2,38

TABELA 4

BROMETO DE AMÔNIO

1	0	2,78
2	0,125	2,83
3	0,250	2,83
4	0,500	2,80
5	0,750	2,74
6	1,000	2,68
7	1,250	2,67
8	1,500	2,54
9	2,000	2,39

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade

TABELA 5

FLUORETO DE POTÁSSIO

N	conc. sal mol.Kg^{-1}	30°C $k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
1	0	2,650
2	0,125	0,015
3	0,250	0,027
4	0,500	0,049
5	0,750	0,080
6	1,000	0,118
7	1,250	0,173
8	1,500	0,231
9	2,000	0,284

TABELA 6

IODÊTO DE POTÁSSIO

1	0	2,73
2	0,125	3,20
3	0,250	2,45
4	0,500	1,90
5	0,750	1,51
6	1,000	1,45
7	1,250	1,36
8	1,500	1,42
9	2,000	1,17

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade

TABELA 7

NITRATO DE POTÁSSIO

N	conc.sal mol.Kg ⁻¹	30°C k x 10 ⁴ s ⁻¹
1	0	2,57
2	0,125	2,51
3	0,250	2,58
4	0,500	2,52
5	0,750	2,52
6	1,000	2,52
7	1,250	2,52
8	1,500	2,52
9	2,000	2,48

TABELA 8

SULFATO DE AMÔNIO

1	0	2,89
2	0,125	2,85
3	0,250	2,72
4	0,500	2,35
5	0,750	2,27
6	1,000	2,13
7	1,250	1,88
8	1,500	1,77
9	2,000	1,48

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade

TABELA 9

FOSFATO ÁCIDO DE POTÁSSIO

N	conc.sal mol.Kg^{-1}	30°C $k \times 10^4 \text{ s}^{-1}$
1	0	2,75
2	0,063	0,73
3	0,125	1,27
4	0,188	1,66
5	0,250	1,95
6	0,375	2,30
7	0,500	2,39
8	0,750	2,36
9	1,000	2,32
10	1,250	2,25
11	1,500	2,18
12	2,000	1,97

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Constantes Experimentais de Velocidade

TABELA 10

ACETATO DE POTÁSSIO

\tilde{N}	conc. sal (mol.Kg ⁻¹)	30°C k x 10 ⁴ s ⁻¹
1	0	2,65
2	0,125	0,03
3	0,250	0,05
4	0,500	0,04
5	0,750	0,03
6	1,000	0,05
7	1,250	0,001
8	1,500	0,007
9	2,000	0,03

TABELA 11

TIOCIANATO DE POTÁSSIO

1	0	2,78
2	0,125	4,98
3	0,250	5,28
4	0,500	7,83
5	0,750	8,10
6	1,000	9,18
7	1,250	7,57
8	1,500	7,51
9	2,000	7,94

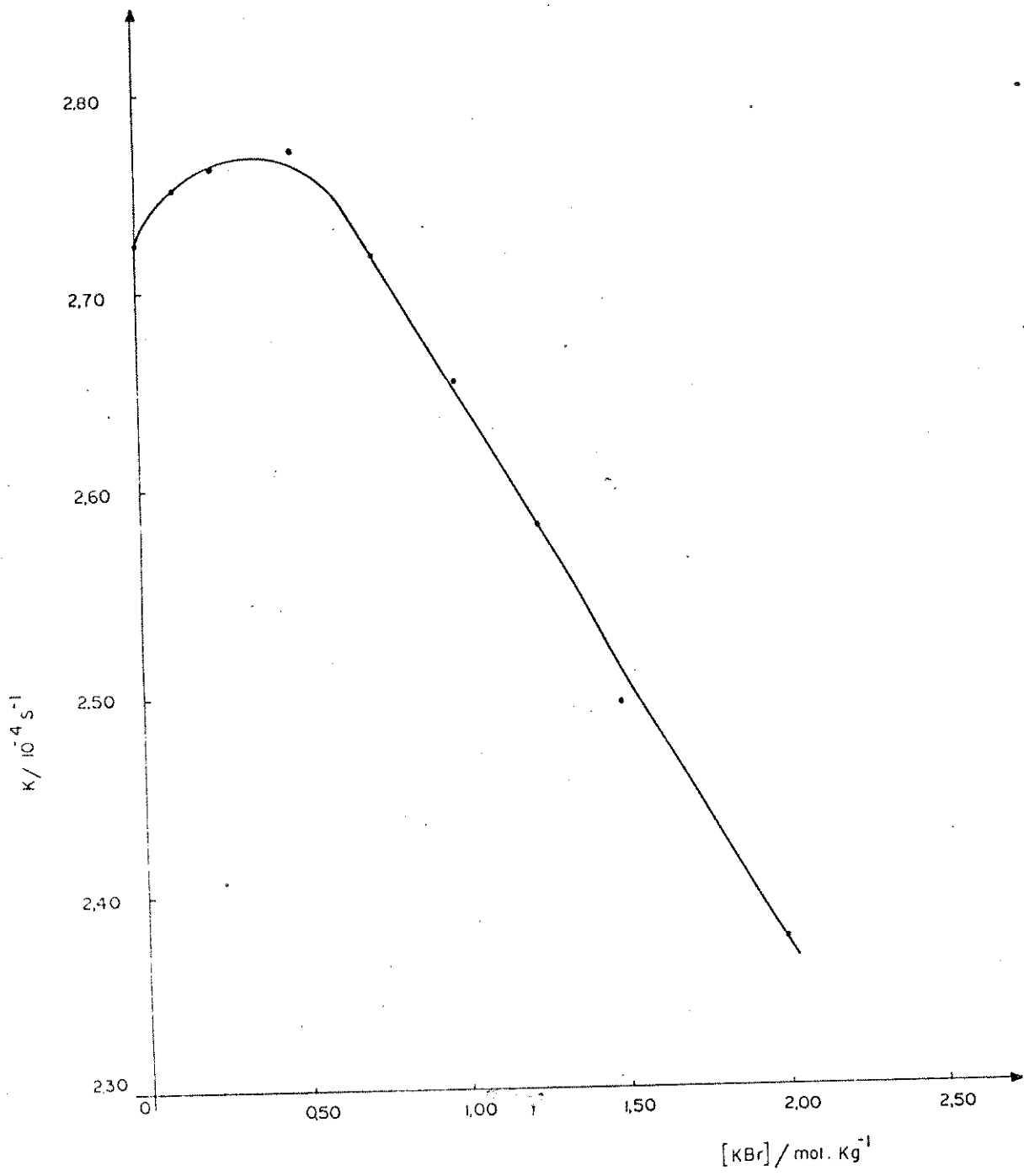


Figura 4

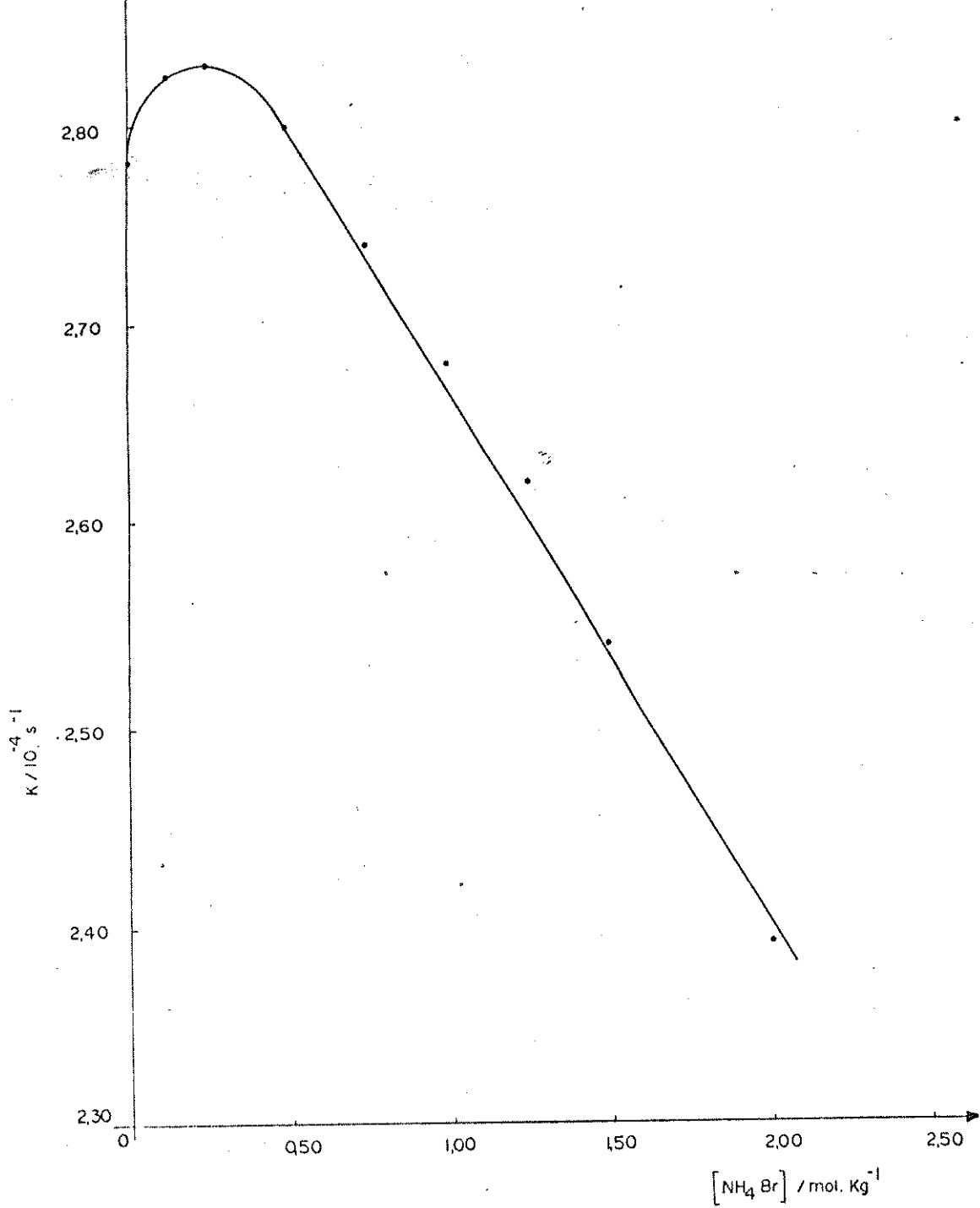


Figura 5

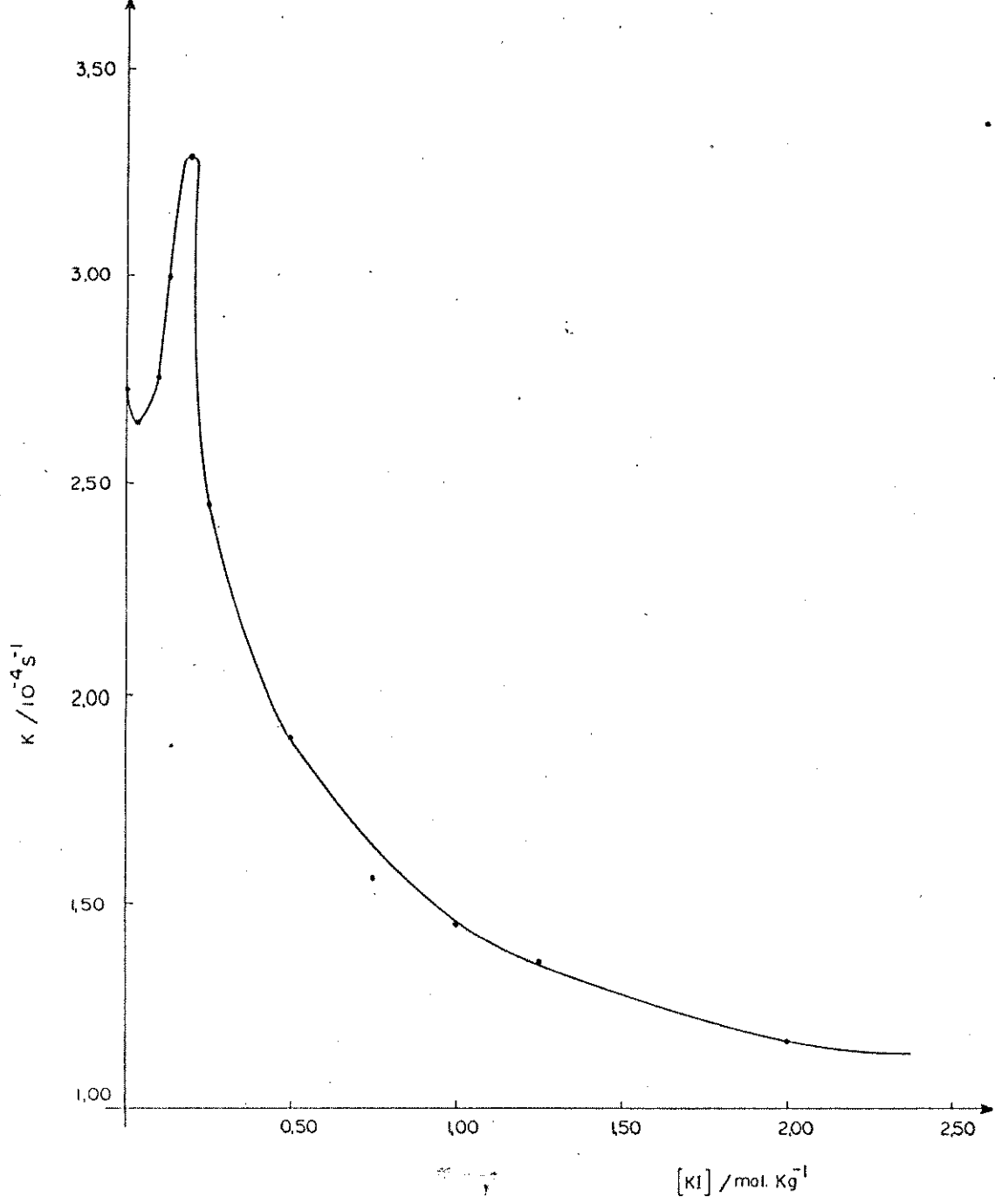


Figura 6

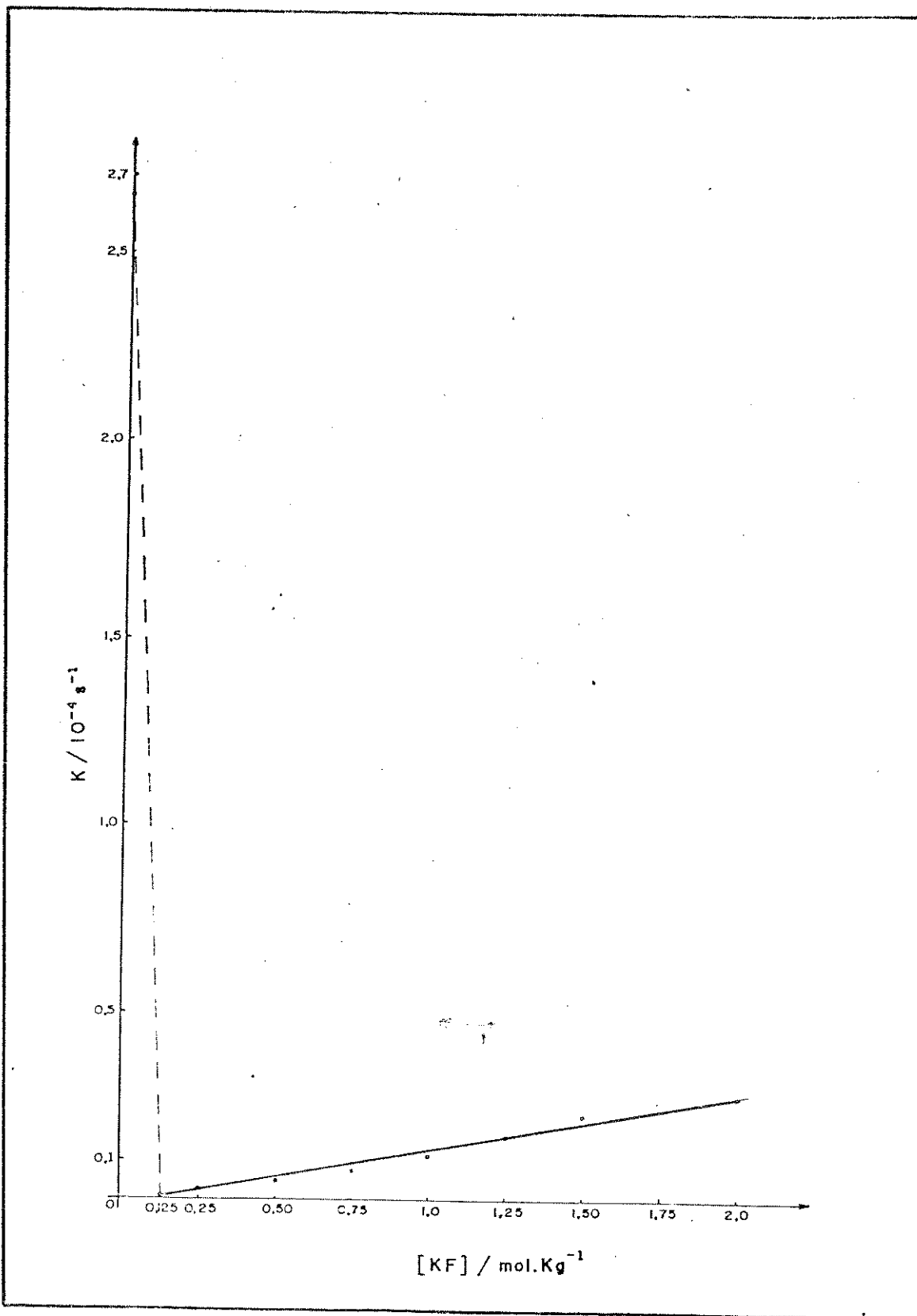


Figura 7

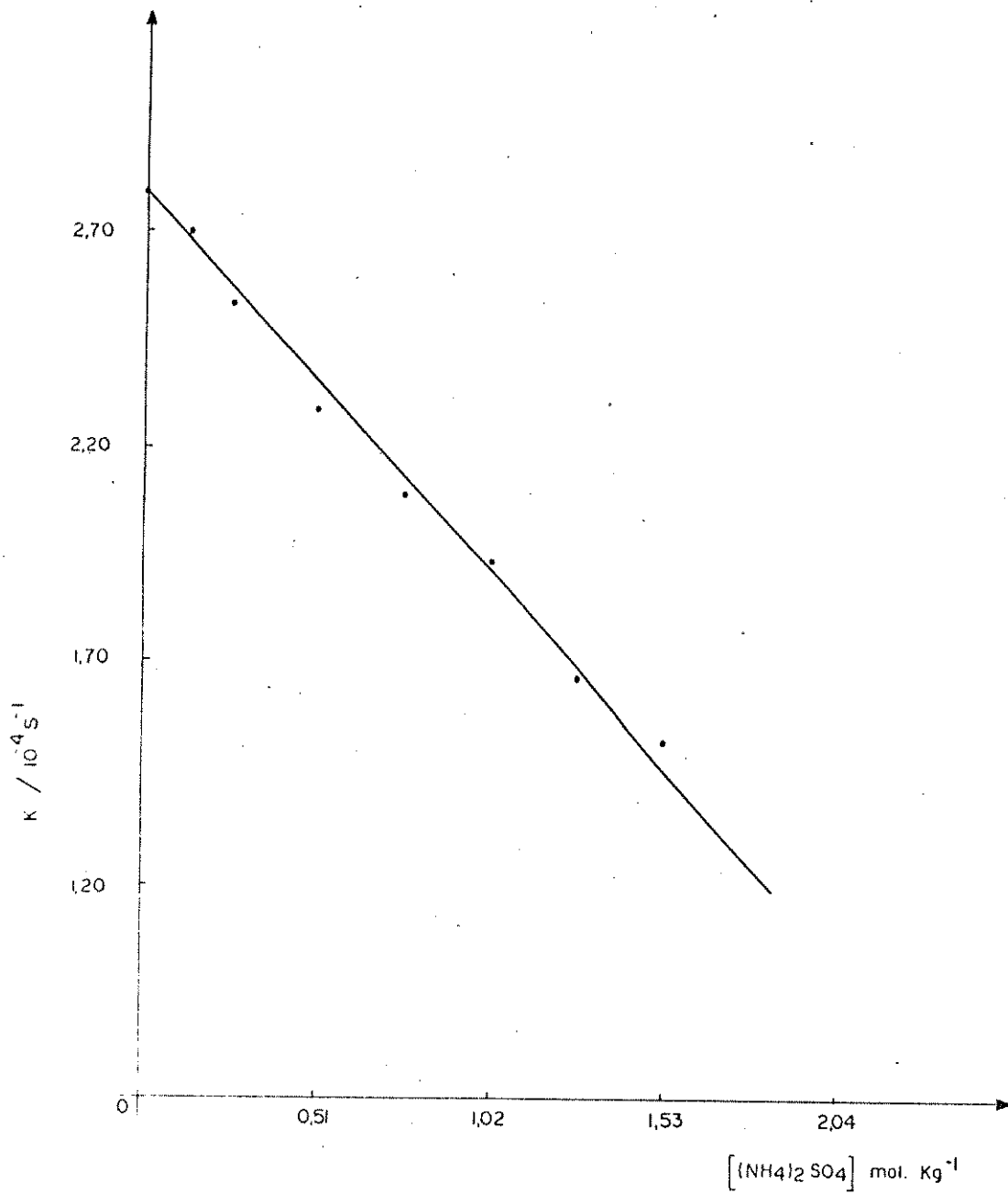


Figura 8

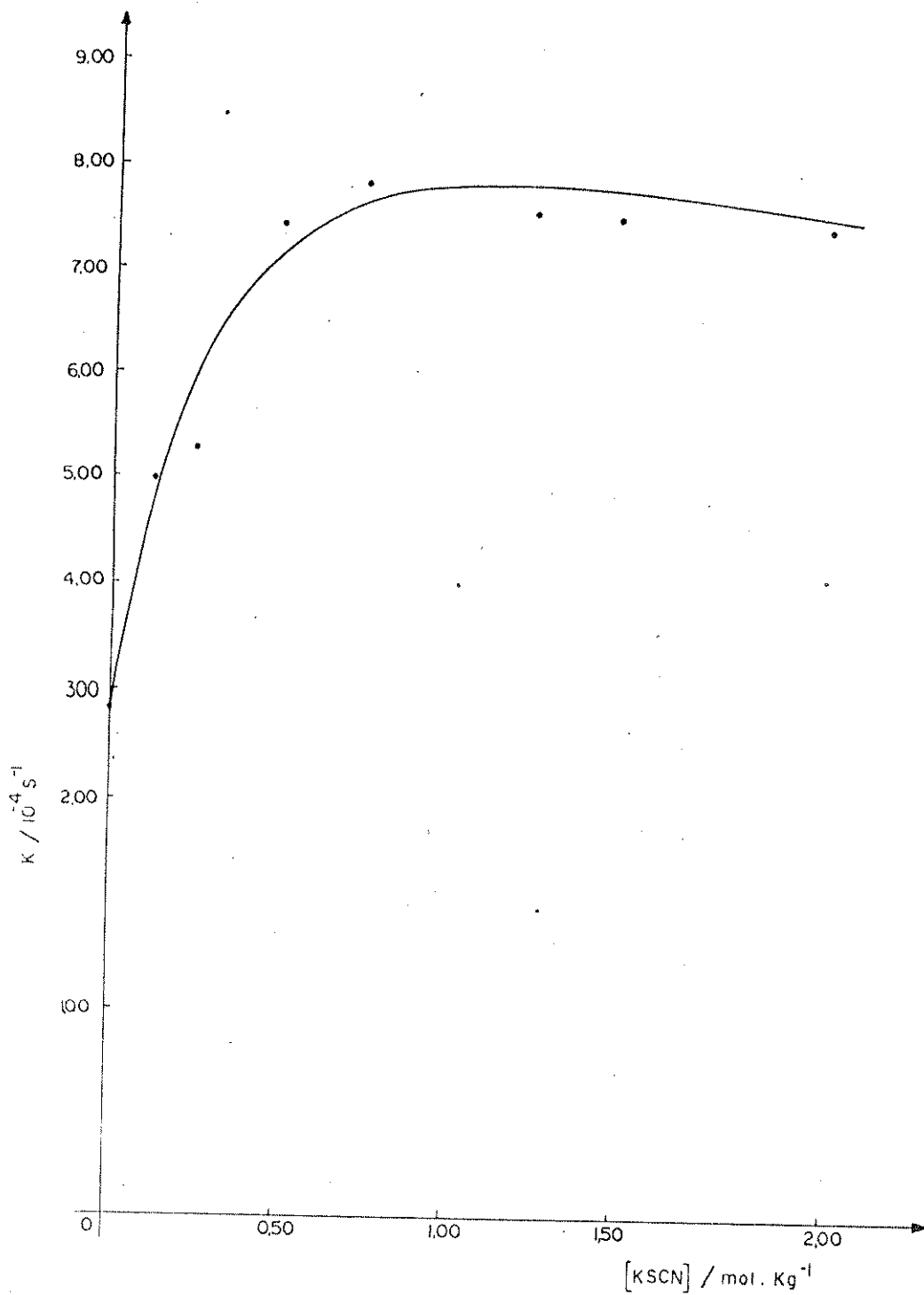


Figura 9

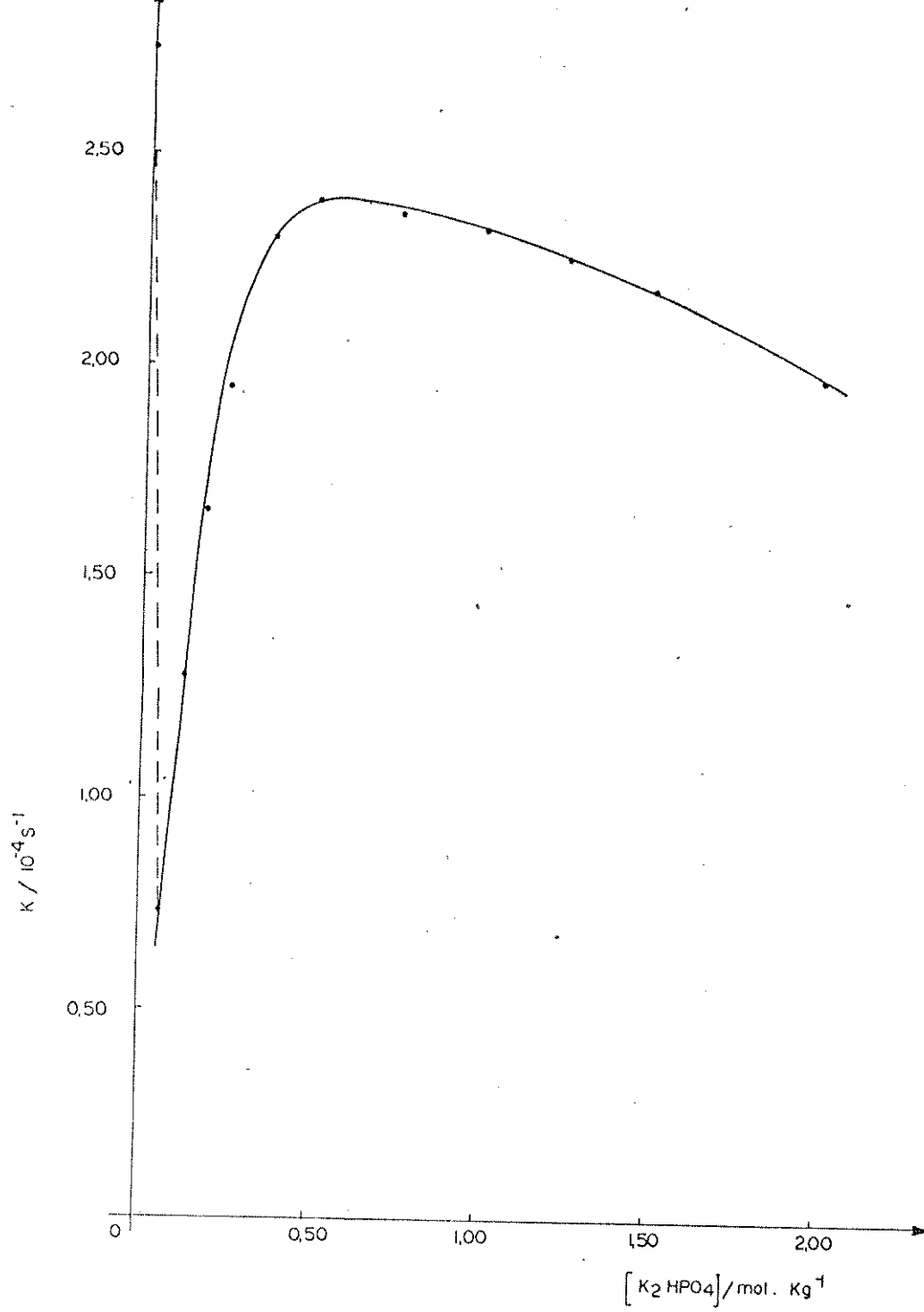


Figura 10

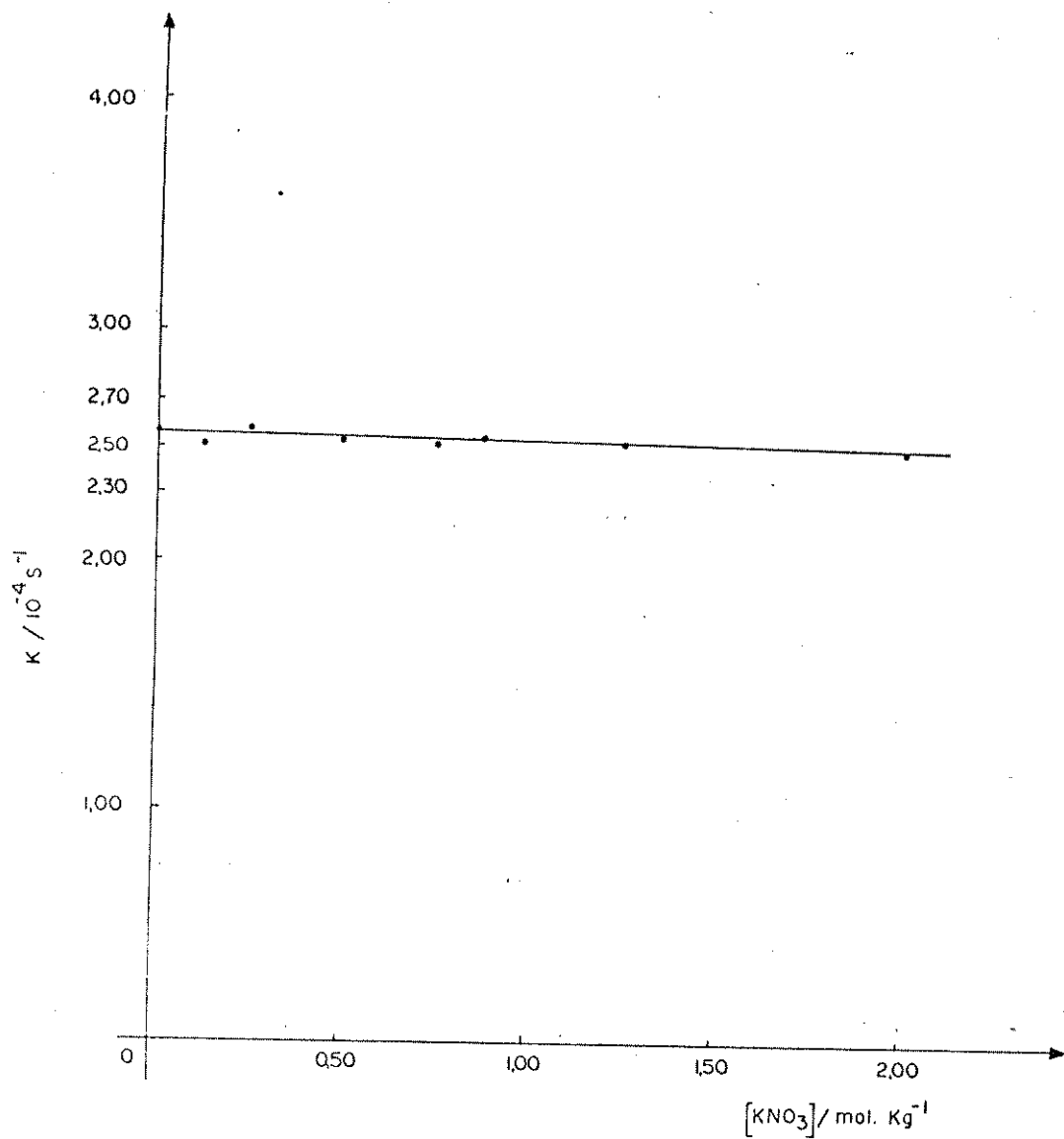


Figura 11

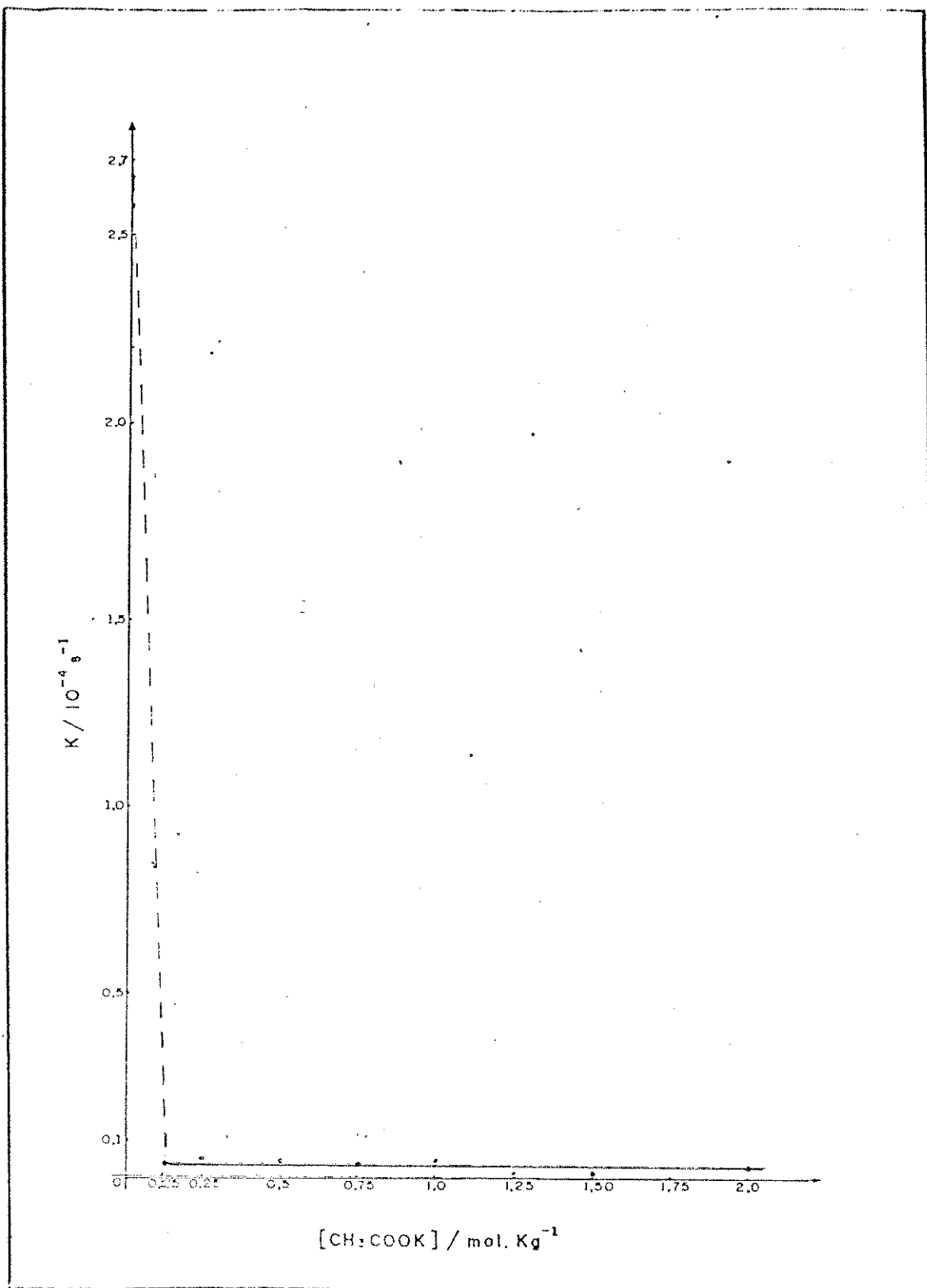


Figura 12

5. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Em estudos realizados por Baxendale e George (36) sobre a cinética de hidrólise ácida de $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, utilizando os ácidos HNO_3 , HCl , H_2SO_4 e HClO_4 , observou-se que os ânions têm efeito acelerador sobre a dissociação deste complexo.

Posteriormente, Vichi e Tubino (20,32), trabalhando com $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ e $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, em presença de cloreto de metais alcalinos e alcalinos terrosos, verificaram que existe uma dependência entre a constante de dissociação do sistema $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ e a concentração molal dos sais. Além disso, o valor desta constante, cresce com o aumento da concentração do sal, até aproximadamente 1 molal. Aumentando-se a concentração do sal, acima dessa molalidade, a constante passa a decrescer lentamente, tendendo em seguida, a estabilizar-se.

Estes autores sugerem ainda que o aumento inicial da constante, deve-se a um efeito catalítico do íon cloreto, o qual ocuparia o lugar deixado vago na esfera de coordenação do metal, pela ruptura de uma ligação ferro-nitrogênio e que o pequeno decréscimo posterior, com o aumento da concentração do sal, seria devido ao efeito de retardamento do cátion.

Em um estudo mais recente, Lauff (48) desenvolveu um trabalho com a finalidade de verificar a validade destas hipóteses. Para isto, ela trabalhou em concentrações

constantes de cloreto, variando as concentrações dos cátions, utilizando o cloreto de potássio para manter constante a concentração de Cl^- , já que o efeito de retardamento deste cátion é muito pequeno (20). Seus resultados mostraram que a hidrólise ácida de $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$ não depende da presença do ânion Cl^- , enquanto que a mesma reação para $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ é catalizada por cloreto.

Os estudos de Dickens, Basolo e Neuman (10), sobre a dissociação do $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, mostram que a água tem uma participação muito importante no processo de dissociação desse íon complexo. Este efeito também foi verificado por Tubino e Vichi (20, 32, 33), onde foi observado que o retardamento na velocidade de hidrólise causado pelo cátion adicionado, deve estar relacionado com a sua hidratação, o que causaria uma diminuição na quantidade de água livre, para a hidrólise do complexo.

Os mesmos autores, obtiveram ainda, trabalhando com $\text{Fe}(\text{phen})_3^{2+}$, correlações bastante significativas, entre o valor absoluto do coeficiente angular das retas, que é uma medida de efetividade de retardar o processo de hidrólise, e diversos parâmetros de hidratação dos cátions, tais como, número de hidratação, raio de hidratação, entalpias e entropias de hidratação.

De acordo com o modelo estrutural de Basolo (26), a água livre dirige seus pares de elétrons em direção aos bolsos do complexo, na ausência de cátions. Contudo, na presença destes, as moléculas de água dirigem seus elétrons para o lado dos mesmos, devido a sua hidratação, fazendo assim, com que as moléculas de água "dêem as costas" para o complexo. Assim, teremos então, pensando em termos estatísticos, uma diminuição na constante de hidrólise do complexo, já que esta

depende de "quanto" o cátion "prende" a molécula de água, ou seja, do tempo que a molécula leva para retomar a posição inicial, vista na Figura 13.

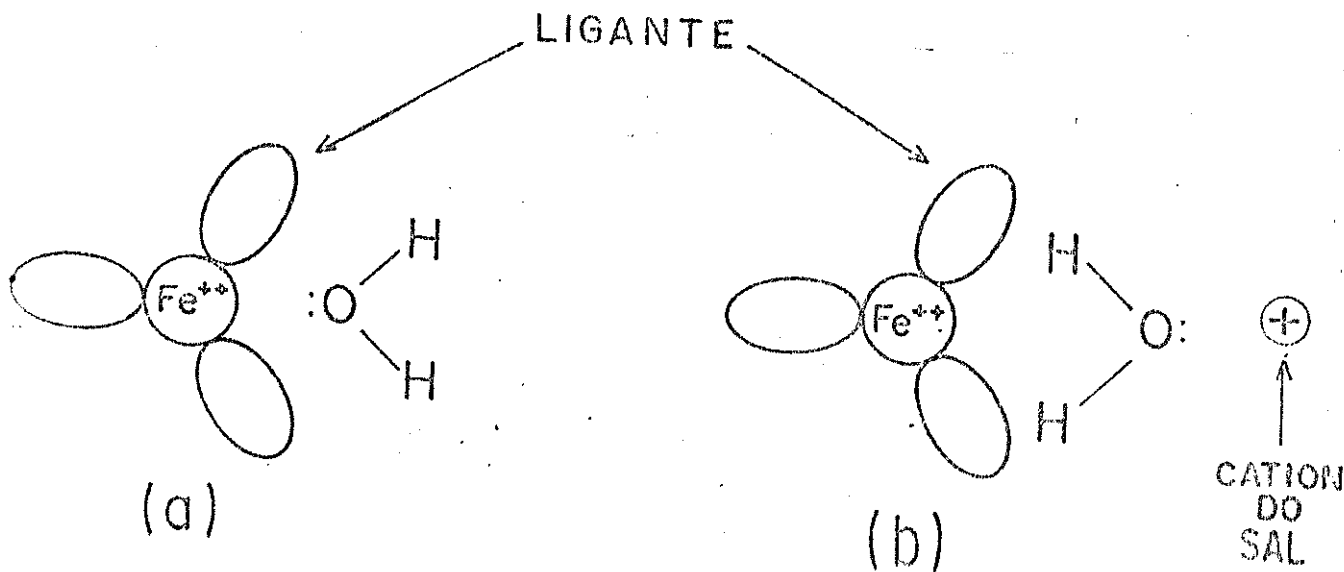


Figura 13. Modelo Estrutural de Basolo

O efeito provocado pelo cátion se propaga a toda água através de pontes de hidrogênio, estando o mesmo relacionado com a carga e o tamanho do cátion, e consequentemente com sua hidratação.

Estudos anteriores (20, 26, 32), mostraram que a presença de ânions afeta a reação de dissociação do complexo Ferro (II) bipyridina. O efeito pode ser tanto de aceleração, como de retardamento (20), dependendo da espécie aniônica presente em solução. A atuação dos ânions pode ser explicada a partir da figura 13, na qual verifica-se que as moléculas de água estão orientadas para os bolsões do complexo. Com a presença de ânions, a situação descrita torna-se favorecida, uma vez que estes orientariam um maior número de moléculas na direção dos referidos bolsões. Por outro lado, ânions com grande densidade de carga, apesar de orientarem favoravelmente as moléculas de água, as "prenderiam" com mais intensi-

dade, o que provocaria um decréscimo na velocidade de reação. Além disto, os ânions podem, por si sô, agir como nucleófilos, o que facilitaria a reação. A formação de par-iônico de incrustação desfavoreceria a reação, por impedir a aproximação de moléculas de água ou de outros ânions. Contudo, espera-se que o efeito de aceleração por ânions seja mais sentido no complexo com os bolsões menos profundos, o que observou-se para $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ (20).

Após esta breve introdução, vamos analisar os nossos resultados. Achamos por bem, discutir cada cinética separadamente e no final tentar fazer uma correlação entre os diferentes efeitos.

Nas figuras 4 e 5 estão os resultados referentes a variação na constante de velocidade de dissociação do complexo Ferro(II) - bipyridina, com as concentrações dos sais KBr e NH_4Br , respectivamente. Verifica-se que em ambos os casos, há inicialmente a ocorrência de uma aceleração, seguida de um retardamento, que se reflete na constante de velocidade, sendo este efeito mais visível a medida que aumenta a concentração dos referidos sais. A aceleração observada nas figuras 4 e 5, até a concentração de aproximadamente 0,5 molal, deve ser provocada pelo ânion brometo, pois trabalhos anteriores indicam que a ação dos cátions K^+ e NH_4^+ é desprezível (20, 48). Ainda nestes trabalhos, observou-se que o efeito dos sais KCl e NH_4Cl sobre a velocidade de dissociação do complexo Ferro(II) - bipyridina, cresce para as concentrações entre zero e 1,00 molal. Em concentrações maiores, a constante de velocidade mostrou-se independente da concentração do íon cloreto. A aceleração inicial observada nas baixas concentrações de Br^- , deve-se à tendência do íon brometo agir como nucleófilo (ferrofilo).

O efeito de retardamento que se observa nestas figuras, a partir da concentração 0,5 molal dos sais considerados, não pode ser provocado pelos cátions K^+ e NH_4^+ , uma vez que a ação de retardamento destes é desprezível (33, 48). Assim sendo, julga-se ser este efeito, provocado pelo ânion, que formaria com o cátion complexo $Fe(bipy)_3^{2+}$ um par-iônico, que por sua vez, desfavoreceria a reação de dissociação, impedindo a aproximação de moléculas de água ou de outros ânions, do átomo de ferro. Conforme foi dito anteriormente, a presença de moléculas de água ou outros nucleófilos nas proximidades do átomo de ferro, aumenta a velocidade de dissociação do complexo.

Analisando a figura 6, referente a velocidade de dissociação do complexo Ferro(II) - bipyridina em presença do sal iodeto de potássio, observa-se um comportamento mais ou menos paralelo ao verificado para os sais brometo de potássio e brometo de amônio, sendo que, neste caso, o efeito de aceleração, bem como o efeito de retardamento são bem mais acentuados. A figura mostra que no intervalo de concentração de 0 (zero) a 0,125 molal, aproximadamente, o efeito provocado pelo iodeto de potássio é de aceleração. A partir daí, nota-se um decréscimo bastante acentuado da constante observada k_{obs} , até a concentração 0,75 molal. Deste valor em diante k_{obs} cresce lentamente, tendendo para um valor constante acima da concentração 2,00 molal.

Estes efeitos são devidos provavelmente a atuação do íon iodeto, que no processo de aceleração da reação, atuaria como agente nucleofílico, a semelhança da molécula de água no esquema de Basolo e colaboradores (21), ao passo que no processo de retardamento da velocidade de dissociação estaria agindo através da formação de par-iônico com cátion

complexo. A maior acentuação verificada para os processos de aceleração e retardamento, quando o íon usado é o aníon iodêto, deve-se ao fato deste íon ser o nucleófilo ("ferrófilo") mais forte dos halogênios, além disso, ele é o mais mole e o menos solvatado da série, estando assim mais livre para interagir com o cátion complexo em qualquer que seja a situação.

Dando continuidade a discussão dos resultados obtidos neste trabalho e levando-se agora, em consideração o estudo da constante de velocidade de dissociação do complexo Fe(II) - bipyridina, em presença do KF, cujo resultado é mostrado na figura 7, nota-se que o valor de k_{obs} , de cresce bruscamente de cerca de $2,7 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ para quase zero, quando a concentração do sal aumenta de zero para 0,125 molal, seguido por um ligeiro aumento no valor desta constante. A queda brusca inicial observada, deve-se a retirada de íons H^+ da solução pelos íons F^- presentes, originando a espécie iônica HF_2^- , a qual é muito estável, devido a formação de pontes de hidrogênio entre si. A ligeira aceleração após o mínimo na curva pode ser atribuído ao fato de que o F^- é um nucleófilo fraco.

Os resultados das medidas cinéticas referentes a dissociação do complexo Fe (II) - bipyridina em presença de sulfato de amônio, são mostrados nas figuras 8 e 14. Conforme foi dito anteriormente, a constante de velocidade da dissociação do cátion complexo, foi determinada a partir do gráfico de $-\ln A$ versus 't' onde 'A' corresponde a absorvância e 't', o tempo. Na figura 14, nota-se que todos os pontos não estão alinhados, em contrário ao que aconteceu nos casos anteriores. Isto sugere, que neste caso, a reação não obedece rigorosamente a pseudo 1.^a ordem, implicando assim, até, em uma mudança de mecanismo da dissociação. Mesmo assim, foi feita uma tentativa de calcular o valor de k, aproveitando os pon-

tos iniciais, que estão alinhados sobre a reta e os valores assim calculados, são incluídos na tabela 8. De qualquer maneira, não se pode negar que está havendo uma queda na constante de velocidade gradativa com o aumento de $[SO_4^{2-}]$. Pela figura 8, verifica-se que com este íon não ocorre nenhuma aceleração, só retardamento, o qual não deve ser provocado pelo cátion, pois o mesmo, como já foi discutido anteriormente, tem um efeito de retardamento muito pequeno, semelhante ao do potássio. Este efeito de retardamento pode ser explicado, baseando-se em vários fatores, tais como: consumo dos íons H^+ encontrados na solução, que neste caso se diferencia bastante do F^- , devido obviamente ao equilíbrio da reação:



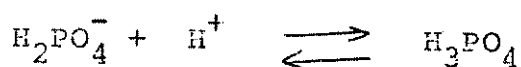
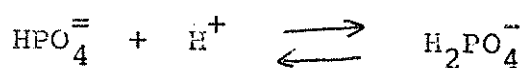
e assim, a atividade do ácido diminui muito com o aumento da concentração de íon sulfato. Considerando-se agora, a possível formação de par-iônico (eletrostático) entre os íons sulfato e o cátion complexo, este efeito seria maior para este íon do que para os íons haletos, devido a estes terem carga apenas de -1. Podemos ainda estabelecer que o íon SO_4^{2-} não pode agir como um efetivo nucleófilo, devido a sua atuação se verificar através do átomo de oxigênio, que é duro e, além disso se tratar de um íon de tamanho relativamente maior.

Observando agora, o efeito provocado pelo tiocianato de potássio, na dissociação do complexo Fe(II)-bipiridina, verifica-se através da figura 9, que ocorre uma aceleração acentuada no intervalo de concentração entre zero e aproximadamente 0,75 molal, seguida de um pequeno retardamento daí em diante. Este comportamento é semelhante àquele exercido pelo cloreto de potássio (20). Assim sendo, o aumento na velocidade de dissociação, é provocado pelo caráter nucleofí-

lico do anion tiocianato. Não obstante a semelhança entre os dois anions acima referidos, observa-se que o tiocianato acelera mais intensamente a reação de dissociação, que o anion cloreto.

Com respeito ao efeito provocado pelo sal fosfato monoácido de potássio, na velocidade de dissociação do cation complexo em questão (figura 10), trata-se de um resultado bem interessante (a curva apresentando um mínimo e um máximo) que não foi observado no caso dos demais anions incluídos neste trabalho. Este comportamento implica, sem dúvida, em uma combinação de vários efeitos que atuam ao mesmo tempo na presença desse anion. O comportamento nas concentrações muito baixas é semelhante àquele que foi encontrado no caso de F^- , ou seja, retirada do H^+ da solução.

Os ions H^+ presentes no meio, seriam consumidos através das seguintes reações:



Após o mínimo, um aumento bem pronunciado, pode ser compreendido pela reação do anion adicionado, com a água, da seguinte maneira:

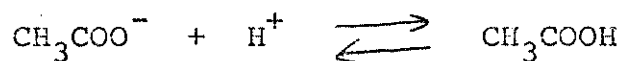


Nesta altura, a solução deve-se tornar básica e os ions OH^- , agora presentes em solução, passariam a catalisar a hidrólise. Nas concentrações bem altas do anion $HPO_4^{=}$, a interação entre este e o complexo catiônico que resulta na formação de par-iônico, diminui o processo dissociativo.

Com relação a interação referente ao sal KNC_3

com o complexo, verifica-se pelo resultado apresentado na figura 11, que não há ocorrência nem de aceleração, nem tão pouco de retardamento. Em primeiro lugar o NO_3^- não é capaz de agir como um nucleófilo efetivo, semelhante ao íon SO_4^{2-} (graças a seu tamanho e ao fato de que os átomos de oxigênio são duros), além de que, o íon nitrato só possui carga unitária, apresentando assim, pouca tendência de formar par-iônico. Enfim não possui nenhuma propriedade que o torne um catalisador positivo ou negativo.

Considerando finalmente, o estudo da catálise ácida do complexo Fe(II) - bipyridina, em presença do acetato de potássio, observa-se a partir dos dados da tabela 10 e da figura 12, que o anion acetato inibe o processo dissociativo. O comportamento inicial, nas concentrações mais baixas, é semelhante ao do F^- e HPO_4^{2-} , isto é, o consumo dos íons H^+ presentes em solução, através da reação desses íons com o anion acetato:



em seguida, o comportamento desse anion se assemelha àquele do íon NO_3^- .

Pelo que foi discutido individualmente para cada anion, torna-se claro que os anions são capazes de aumentar ou diminuir a velocidade de dissociação do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Os efeitos observados são bem variados, específicos, muitas vezes o mesmo anion apresentando catálise resultante, positiva e negativa, dependendo de sua concentração. As observações deste trabalho, nos facilita resumir os diferentes efeitos possíveis na presença do anion, sobre a reação em questão:

a) Fatores que aumentam o valor de k_1 :

- (1) O anion agindo como nucleofilo. Este efeito de aceleração no valor de k , deve-se ao fato do íon em estudo ocupar o lugar deixado vago na esfera de coordenação do metal pela ruptura de uma ligação ferro-nitrogênio.
- (2) A formação de par-iônico. Neste caso forma-se um intermediário que se dissocia mais rapidamente que o complexo livre.
- (3) Orientação favorável de H_2O . As moléculas de água estão orientadas para os bolsões do complexo. Com a presença de anions, a situação descrita torna-se favorecida, uma vez que estes orientariam um maior número de moléculas na direção dos referidos bolsões.

b) Fatores que retardam o valor de ' k ':

- (1) Hidratação. Anions com grande densidade de carga, apesar de orientarem favoravelmente as moléculas de água, as prenderiam com mais intensidade, o que provocaria um decréscimo na velocidade de reação.
- (2) Formação de par-iônico. Este efeito de retardamento é devido ao anion formar com o cátion complexo $Fe(bipy)_3^{2+}$ um par-iônico, que por sua vez, desfavoreceria a reação de dissociação, impedindo a aproximação de moléculas de água ou de outros anions do átomo de ferro.
- (3) Retirada de íons H^+ da solução. Devido a uma diminuição da concentração ácida na solução, provocando um decréscimo na velocidade de dissociação.

No caso de um determinado anion, parece que mais de um desses fatores atuam, em paralelo e/ou contrário, assim produzindo o efeito final encontrado sobre a dissociação do complexo $Fe(II)$ - bipyridina.

6. CONCLUSÕES

As constantes de velocidade de pseudo-primeira ordem, k_{obs} , para a hidrólise ácida do cátion complexo $Fe(bipy)_3^{2+}$, obtidas neste trabalho permitem esclarecer alguns detalhes do mecanismo de dissociação, bem como estabelecer os fatores que influem no comportamento cinético do sistema, para cada ânion estudado, e discutir as semelhanças e diferenças no comportamento dos diferentes ânions.

Considerando os ânions individualmente pode-se resumir o seu comportamento da seguinte maneira:

a) Brometo, iodeto e tiocianato apresentam comportamento nucleofílico ("ferrofílico") evidenciado pela aceleração da reação observada a baixas concentrações do sal. Em concentrações salinas mais elevadas, o efeito de retardamento observado no caso de iodeto e brometo evidencia a formação de pares-iônicos entre esses ânions e o cátion complexo.

b) o ânion sulfato não apresenta comportamento nucleofílico mas apresenta efeito de retardamento, evidenciando a formação de pares-iônicos mesmo a baixas concentrações do sal. A formação de pares-iônicos a baixas concentrações explica-se, em parte, pela carga elevada (+2) do ânion sulfato.

c) o ânion nitrato não apresenta nenhum efeito sobre a velocidade da reação. Isto seria de se esperar em função de pouca tendência desse ânion em se associar a metais em

solução aquosa (todos os nitratos de metais são altamente solúveis em água).

d) Os ânions fluoreto e acetato inibem fortemente a hidrólise ácida do $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$, sugerindo a presença das espécies HF_2^- e CH_3COOH , que reduzem fortemente a atividade dos prótons em solução.

e) O efeito do hidrogênio fosfato é mais complicado e sua interpretação é mais difícil. A explicação mais plausível para a inibição da velocidade a baixas concentrações do sal seria o consumo de ácido devido à formação das espécies H_2PO_4^- e H_3PO_4 , como discutido anteriormente. A aceleração pronunciada com o aumento da concentração de HPO_4^{2-} deve-se, provavelmente, à hidrólise dessa espécie produzindo ions OH^- que catalizem a reação (hidrólise básica).

Comparando, agora, o comportamento dos vários ânions verifica-se que:

Dentre os halogênios o efeito nucleofílico observado aumenta na ordem cloreto < brometo < iodeto, que é a mesma ordem observada no efeito de retardamento. Essa ordem reflete duas propriedades importantes desses ions: a polarizabilidade (moleza) que aumenta do cloreto para o brometo, e deste para o iodeto (49), e a energia de hidratação do ânion, que depende da densidade de carga no ânion (relação carga/raio) (50) e aumenta na ordem iodeto < brometo < cloreto. Assim, a nucleofili-lcidade e a "força" do par-iônico aumentam com o aumento da polarizabilidade e com a diminuição da energia de hidratação dos ânions. Esse paralelo entre os dois efeitos indica que a interação ânion-cátion complexo apresenta forte caráter covalente. É difícil precisar se essa interação ocorre apenas entre o ânion e o metal ou envolve o sistema π dos ligantes. Evidên-

cias espectroquímicas (51) indicam um possível envolvimento dos elétrons π do ligante na interação com I^- e Br^- .

O tiocianato apresenta um comportamento semelhante ao do cloreto (48), isto é, efeito nucleofílico semelhante aos demais haletos mas efeito de par-iônico desprezível.

O ânion sulfato não apresenta caráter nucleofílico mas apresenta forte indício de formação de pares-iônicos. O fato de não apresentar caráter nucleofílico associado à tendência de formação de par-iônico sugere que a interação sulfato-cátion complexo tem caráter predominantemente eletrostático. As características esteroquímicas do ânion sulfato podem explicar, em parte, esse comportamento. Devido ao seu "volume", o sulfato não poderia penetrar muito profundamente nos bolsões da cátion $Fe(bipy)_3^{2+}$. Como a interação com o ferro se daria através dos átomos de oxigênio, a dureza (pouca polarizabilidade) destes dificultaria a interação covalente com o metal. A interação eletrostática forte explica-se pela carga elevada do sulfato associada a uma energia de hidratação comparativa não muito alta.

O comportamento dos íons hidrogênio fosfato, fluoreto e acetato sugerem, como vimos, a predominância de espécies protonadas em solução, impossibilitando uma interpretação com base nos efeitos dos ânions livres. Assim, o comportamento cinético do sistema deriva dos efeitos desses ânions sobre a atividade dos prótons em solução, já que a reação estudada é a hidrólise ácida do cátion $Fe(bipy)_3^{2+}$. Uma alternativa seria trabalhar com concentrações de ácido mais elevadas, mas, nesse caso, a concentração dos ânions livres em solução seria controlada pelas constantes dos equilíbrios de protonação destes ânions, o que dificultaria a interpretação

dos resultados.

Finalmente, a observação de que o ânion nitrato não produz nenhum efeito sobre a velocidade de hidrólise ácida do cátion $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$ evidencia a operação dos efeitos acima discutidos. O ânion nitrato, devido as suas características químicas e estereoquímicas não apresenta tendência à associação com metais.

7. BIBLIOGRAFIA

1. Blau, F. , Mostsh. Chem. (1889), 10 , 367
2. Blau, F. , idem, (1898), 19 , 647
3. Blau, F. , idem, (1889), 10 , 375
4. Blau, F. , Ber. (1888), 21 , 1077
5. Lee, T.S. , Kolthoff, I.M. e Leussing, D.L. , J.Am.Chem. Soc. , (1948), 70 , 2348
6. Lee, T. S. , Kolthoff, I. M. e Leussing, D. L. , idem , (1948), 70 , 3596
7. Krumholz, P. , (a) Nature, (1948), 163, 724, (b) Anais Acad. Brasil. Cienc., (1950), 22 , 263
8. Baxendale, J. H. e George, P. , Nature, (1948), 162, 777
9. Basolo, F. , Hayes, J. C. e Neumann, H. M. , J.Am. Chem. Soc., (1954), 76 , 3807
10. Dickens, J. E., Basolo, F. e Neumann, H. M. , idem, (1957), 79 , 1286
11. Seiden, L., Basolo, F. e Neumann, H.M., idem, (1959) , 81, 3809
12. Davies, N. R. e Dwyer, F. P., Trans. Faraday Soc., (1952), 48 , 244

13. Davies, N. R. e Dwyer, F. P. , idem, (1953), 49 , 180
14. Davies, N. R. e Dwyer, F. P. , idem, (1954), 50 , 24
15. Davies, N. R. e Dwyer, F. P. , idem (1954), 50 , 820
16. Davies, N. R. e Dwyer, F. P. , idem (1954), 50 , 1325
17. Krumholz, P. , Proc. 7 th Int. Conf. Coord.Chem., (1962) ,
28
18. Vichi, E. J. S. e Krumholz, P. , J. Chem. Soc. Dalton ,
(1975), 1543
19. Tubino, M. , Vichi, E. J. S. , Inorg. Chim. Acta, (1978),
28 , 29
20. Tubino, M. , Tese de Doutorado, Instituto de Química ,
UNICAMP, 1978
21. Basolo, F. e Pearson, R. G. , "Mechanisms of Inorganic
Reactions", Wiley, New York, 1967
22. Pearson, R. G. e Moore, J. W. , Inorg. Chem. , (1966), 5,
1523
23. Pearson, R. G. e Moore, J. W. , idem, (1966), 5 , 1523
24. Margerum, D.W. , J. Phys. Chem. , (1959), 63 , 336
25. Vichi, E. J. S. , Tese de Doutorado, Instituto de Química,
USP, 1972
26. Jensen, A. , Basolo, F. e Neumann, H. M. , J. Am. Chem. Soc.
(1958), 80 , 2354
27. Burchett, S. e Meloy, C. E. , J. Inorg. Nucl. Chem., (1972),
34 , 1207
28. Raman, S. , J. Inorg. Nucl. Chem. , (1976), 38 , 781
29. Van Meter, F. M. e Neumann, H. M. , J. Am. Chem. Soc. (1976),
98, 1388

30. Raman, S. , J. Inorg. Nucl. Chem., (1978), 40 , 1073
31. Ashford, N. F. , Blandamer, M. J. , Burgess, J., Laycock, D. , Waters, M., Wellings, P., Woodhead, R. e Mekhail, F. M., J. Chem. Soc. Dalton Trans. , (1979), 869
32. Tubino, M., Vichi, E. J. S. , Chagas, A. P., Inorg. Chim. Acta, (1978), 28 , 137
33. Tubino, M. e Vichi, E. J. S., J. Chem. Soc. Dalton Trans, (1981), 1064
34. Aud , A.M.P., Tese de Mestrado , Instituto de Química, UNICAMP, 1981
35. Gillard, R. D., Kane - Maguire, L. A. P. e Williams, P.A., J. Chem. Soc. Dalton Trans., (1977), 1972 e referências incluídas
36. Baxendale, J. H. e George, P., Trans. Faraday Soc., (1950), 46 , 736
37. Burgess, J., J. Chem. Soc. A (1968), 1085
38. Johansson, L., Chemica Scripta, (1976), 9, 30
39. Johansson, L, idem, (1976), 10 , 72
40. Johansson, L, idem, (1976), 10 , 149
41. Ywamoto, E., Yamamoto, M. e Yamamoto, Y., Inorg. Nucl. Chem. Letters, (1974), 10 , 1069
42. Vogel, Arthur I., Química Analítica Cuantitativa, volume I, pgs. 354 a 358
43. Vogel, Arthur I., Química Analítica Cuantitativa, volume I, pg. 556
44. Dias, F. Santos, Tese de Mestrado, Instituto de Química, UNICAMP, 1977

45. Vogel, Arthur I., Química Analítica Cuantitativa, volume I, pg. 367
46. Vogel, Arthur I., Química Analítica Cuantitativa, volume I, pg. 527
47. Vogel, Arthur I., Química Analítica Cuantitativa , volume II, pg. 1014
48. Lauff, I. K., Tese de Mestrado, Instituto de Química , UNICAMP, 1981
49. Dasent, W. E. "Inorganic Energetics", Penguin, Middlesex, Inglaterra, pg. 78
50. Latimer, W. M. , Pitzer, K. S. , Slansky, W. V. , J. Chem. Phys. , (1939), 7 , 108
51. Bertolino, J. R. , Tubino, M. e Vichi, E. J. S. , resultados não publicados

A P Ê N D I C E 1

TABELA 12

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de
FLUORETO DE POTÁSSIO a 30°C

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min)
1	0,761	0,542	0,547	0,623	0,682	0,739	0,905	0,998	1,124	1
2	0,921	0,542	0,562	0,646	0,725	0,807	0,932	1,026	1,160	21
1	1,178	0,570	0,598	0,698	0,791	0,889	0,952	1,065	1,198	51
	1,355	0,593	0,618	0,714	0,826	0,932	0,954	1,084	1,241	81
	1,470	0,618	0,668	0,769	0,886	1,004	1,009	1,076	1,291	111
	1,623	0,632	-	0,769	0,908	1,029	1,087	1,227	1,410	141
	1,794	0,635	0,668	0,788	0,927	1,048	1,132	1,282	1,486	171
	1,956	0,646	0,679	0,813	0,960	1,104	1,149	1,288	1,486	201
	2,103	0,647	0,684	0,826	0,976	1,132	1,218	1,391	1,623	231
	2,237	0,662	0,709	0,870	1,040	1,215	1,253	1,438	1,680	351
	2,345	0,714	0,818	1,073	1,391	1,742	1,376	1,596	1,890	1194

TABELA 13

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de
 IODÊTO DE POTÁSSIO a 30°C

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min)
	0,629	0,651	0,646	0,646	0,657	0,593	0,320	0,278	0,190	1
	0,785	0,804	0,829	0,823	0,848	0,821	0,584	0,449	0,336	11
	0,995	1,006	1,012	1,006	1,051	0,997	0,761	0,519	0,392	21
	1,172	1,186	1,186	1,180	1,235	1,206	0,916	0,593	0,458	31
	1,336	1,336	1,330	1,324	1,401	1,410	1,235	0,690	0,516	41
	1,519	1,519	1,539	1,532	1,616	1,651	1,324	0,766	0,615	51
	1,676	1,655	1,680	1,669	1,757	1,818	1,648	0,845	-	61
	1,833	1,810	1,833	1,825	1,935	1,994	1,906	0,971	0,717	71
	1,964	1,943	1,969	1,956	2,089	2,146	2,094	1,026	0,813	81
	2,099	2,057	2,089	2,075	2,227	2,295	2,421	1,051	0,913	91
	2,227	2,151	2,181	2,176	2,340	2,415	2,601	1,297	1,015	101

TABELA 14

HIDRÓLISE ÁCIDA DE Fe(bipy)₃²⁺ . Variação de -lnA com t em presença de

NITRATO DE POTÁSSIO a 30°C

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min)
	0,593	0,629	0,612	0,621	0,626	0,629	0,626	0,632	0,646	1
	0,750	0,764	0,766	0,777	0,780	0,783	0,777	0,783	0,785	11
	0,921	0,941	0,941	0,954	0,957	0,957	0,952	0,952	0,952	21
	1,093	1,112	1,115	1,129	1,126	1,126	1,118	-	-	31
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	41
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	51
	1,565	1,596	1,592	1,606	1,606	1,610	1,596	-	1,575	61
	1,694	1,716	1,712	1,727	1,731	1,738	1,727	-	1,712	71
	1,806	1,829	1,825	1,853	1,857	1,865	1,857	-	1,837	81
	1,901	1,918	1,910	1,947	1,956	1,969	1,956	-	1,956	91
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	101

TABELA 15

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{biop})_3^{2+}$. Variação de $\ln a$ com t em presença de
SULFATO DE AMÔNIO a 30°C

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min.)
	0,657	0,648	0,676	0,704	0,662	0,657	0,679	0,676	0,695	1
	0,823	0,826	0,840	0,837	0,826	0,802	0,807	0,799	0,804	11
	0,995	0,998	1,012	0,987	0,973	0,932	0,924	0,916	0,891	21
	1,178	1,160	1,163	1,124	1,087	1,040	1,015	0,990	0,962	31
	1,358	1,297	1,282	1,227	1,169	1,118	1,073	1,040	1,001	41
	1,535	1,419	1,376	1,303	1,221	1,149	1,101	1,053	1,004	51
	1,694	1,496	1,435	1,336	1,247	1,169	1,112	1,087	1,015	61
	1,861	1,565	1,480	1,364	1,271	1,195	1,129	1,095	1,023	71
	1,994	1,610	1,509	1,382	1,285	1,206	1,132	1,084	1,031	81
	2,137	1,644	1,525	1,391	1,300	1,212	1,158	1,098	1,042	91
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	101.

TABELA 16

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de
 FOSFATO ÁCIDO DE POTÁSSIO a 30°C

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min)
	0,682	0,679	0,671	0,648	0,648	0,665	0,643	0,648	0,612	1
	0,856	0,766	0,807	0,794	0,791	0,799	0,775	0,777	0,742	11
	0,040	0,911	0,962	0,957	0,946	0,943	0,913	0,916	0,864	21
	1,215	1,012	1,109	1,109	1,084	1,093	1,056	1,051	0,984	31
	1,382	1,104	1,241	1,259	1,241	1,241	1,198	1,183	1,107	41
	1,525	1,189	1,367	1,413	1,398	1,373	1,336	1,315	1,224	51
	1,687	1,259	1,473	1,549	1,532	1,516	1,470	1,445	1,342	61
	1,833	1,330	1,592	1,691	1,676	1,658	1,599	1,572	1,457	71
	-	1,388	1,687	1,802	1,794	1,787	1,720	1,698	1,572	81
	1,973	1,448	1,783	1,947	1,910	1,930	1,869	1,825	1,691	91
	2,137	1,512	1,889	2,080	2,057	2,034	1,986	1,956	1,798	101

TABELA 17

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de
 ACETATO DE POTÁSSIO a 30°C

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min)
	0,676	0,374	0,364	0,367	0,386	0,371	0,371	0,352	0,389	1
	0,791	0,374	0,374	0,367	0,386	0,371	0,371	0,355	0,392	11
	0,952	0,377	0,380	0,371	0,386	0,383	0,371	0,355	0,395	21
	1,166	0,377	0,383	0,371	0,389	0,386	0,371	0,355	0,395	31
	1,306	0,377	0,383	0,377	0,389	0,386	0,371	0,355	0,395	41
	1,435	0,377	0,383	0,377	0,389	0,386	0,371	0,355	0,395	51
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	61
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	71
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	81
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	91
	-	-	-	-	-	-	-	-	-	101
$-\ln A$	-	-	-	-	-	-	-	-	-	

TABELA 18

HIDRÓLISE ÁCIDA DE $\text{Fe}(\text{bipy})_3^{2+}$. Variação de $-\ln A$ com t em presença de
 TIOCIANATO DE POTÁSSIO a 30°C

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	TEMPO (min)
	0,761	0,162	0,136	0,201	0,180	0,059	0,446	0,154	0,125	1
	0,921	0,516	0,401	0,395	0,464	0,232	0,623	0,407	0,415	11
	1,178	0,671	0,662	0,601	0,581	0,490	0,848	0,593	0,502	21
	1,355	0,766	0,815	0,813	0,783	0,731	1,051	0,728	0,539	31
	1,470	0,957	0,987	1,045	0,886	0,823	0,954	0,952	0,621	41
	1,623	1,073	1,149	1,201	0,973	0,889	1,253	0,930	0,626	51
	1,794	1,198	1,288	1,419	1,160	1,098	1,413	1,132	0,777	61
	1,956	1,306	1,407	1,572	1,348	1,195	1,529	1,201	0,734	71
	2,103	1,416	1,539	1,726	1,451	1,291	1,644	1,423	0,780	81
	2,237	1,519	1,644	1,853	1,634	1,582	1,787	1,509	0,799	91
	2,345	1,634	1,745	1,973	1,825	1,749	1,849	1,716	-	101

A P Ê N D I C E 2

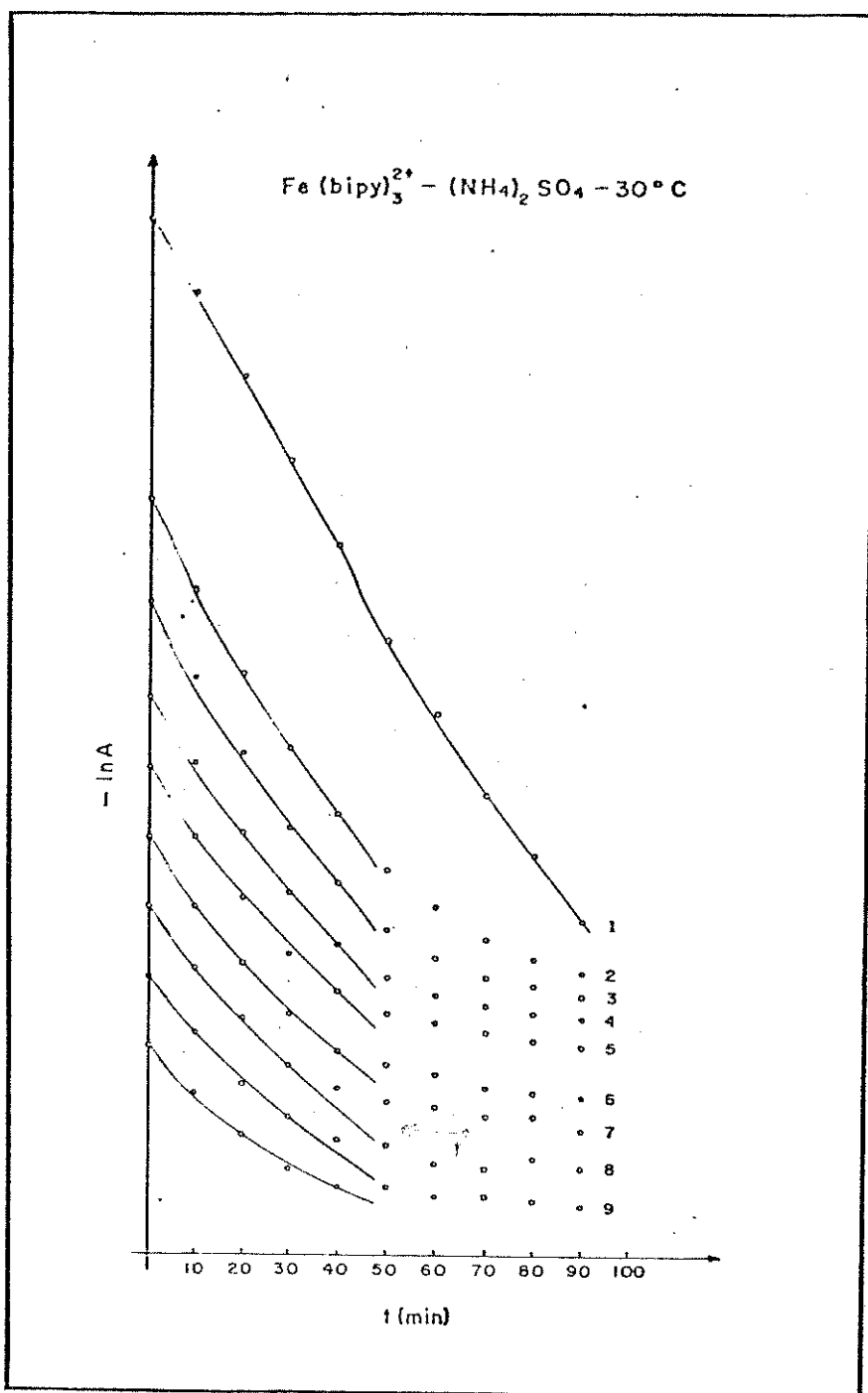


Figura 14

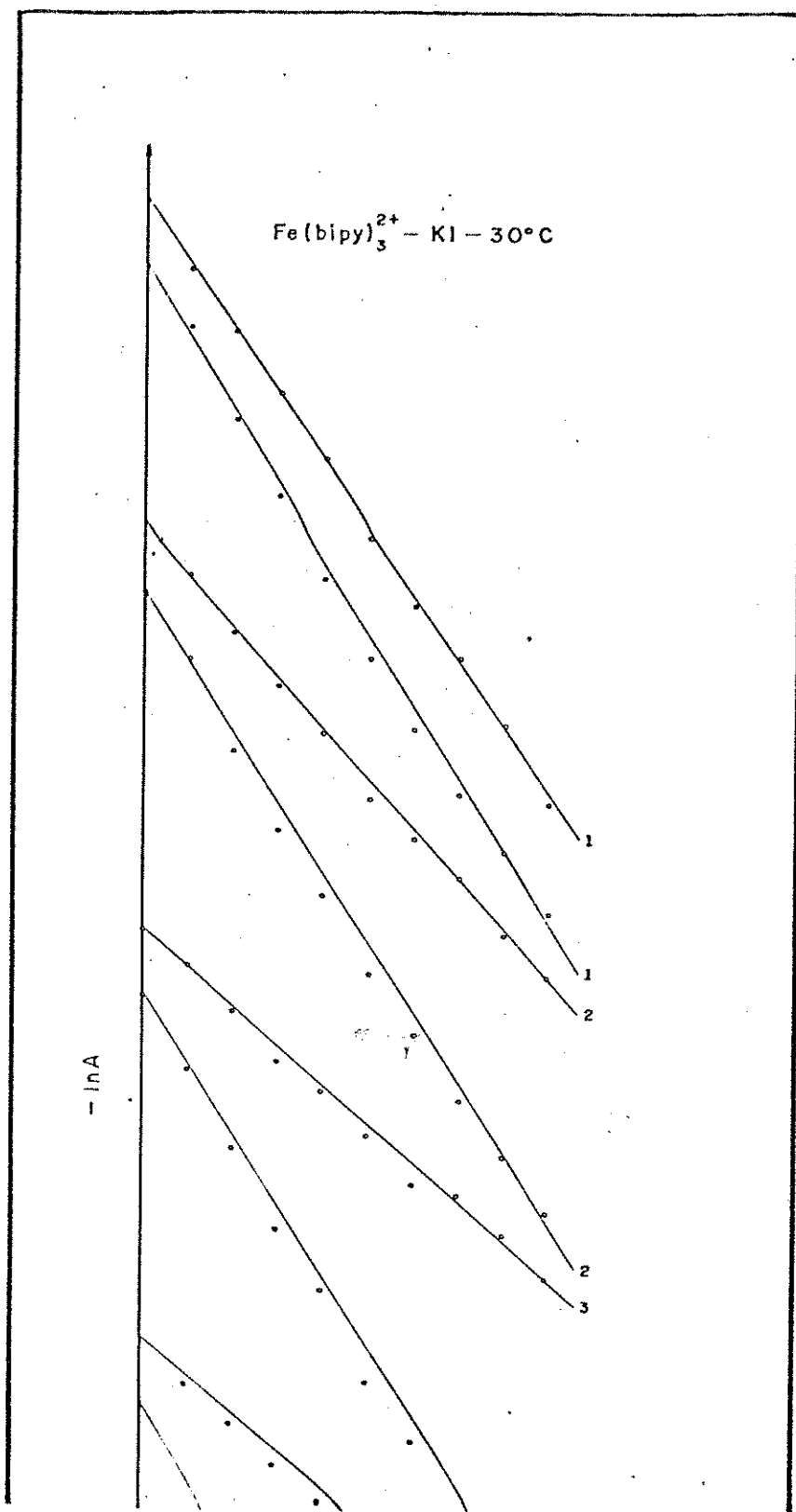


Figura 15

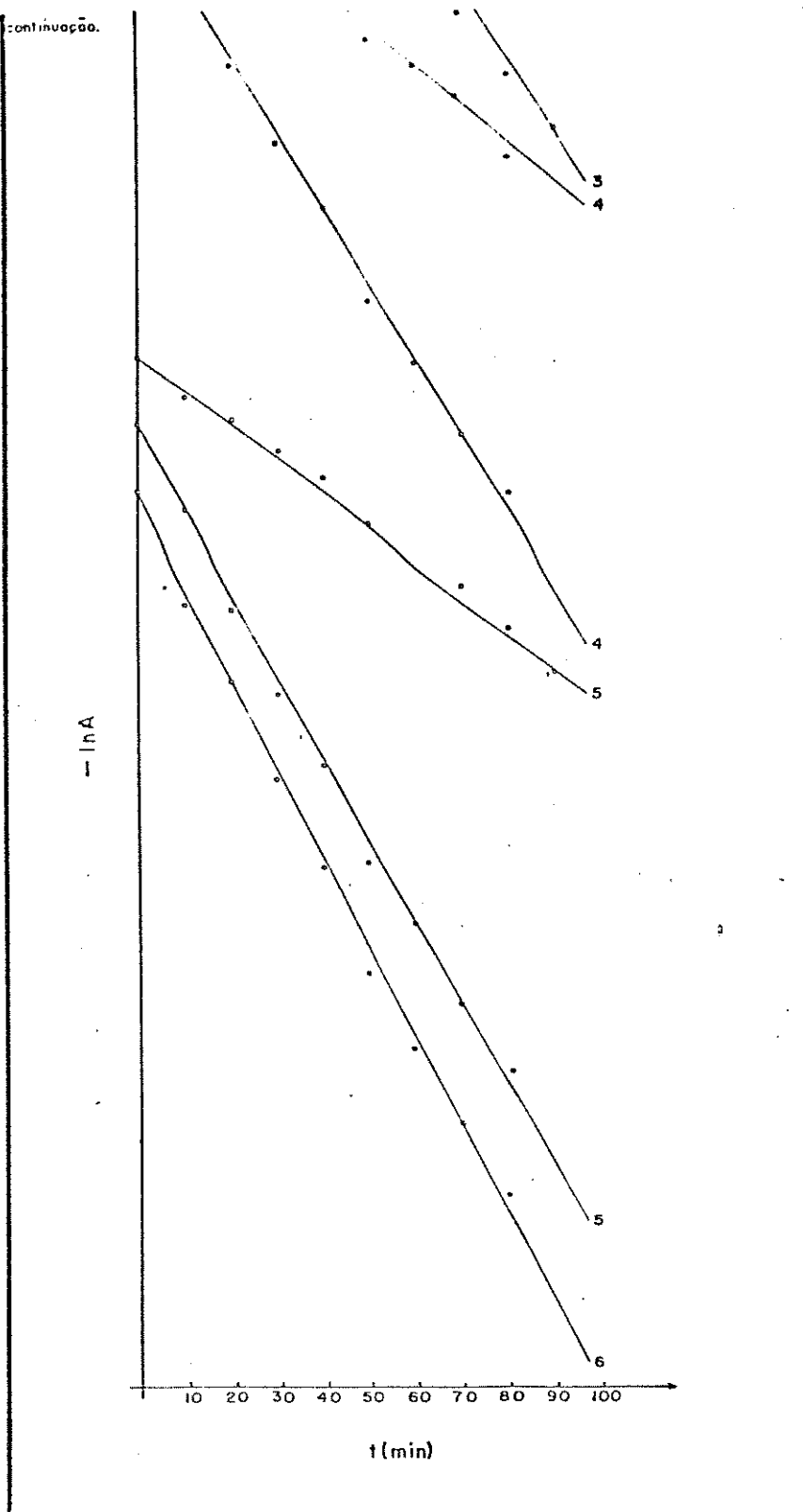


Figura 15 (continuação)

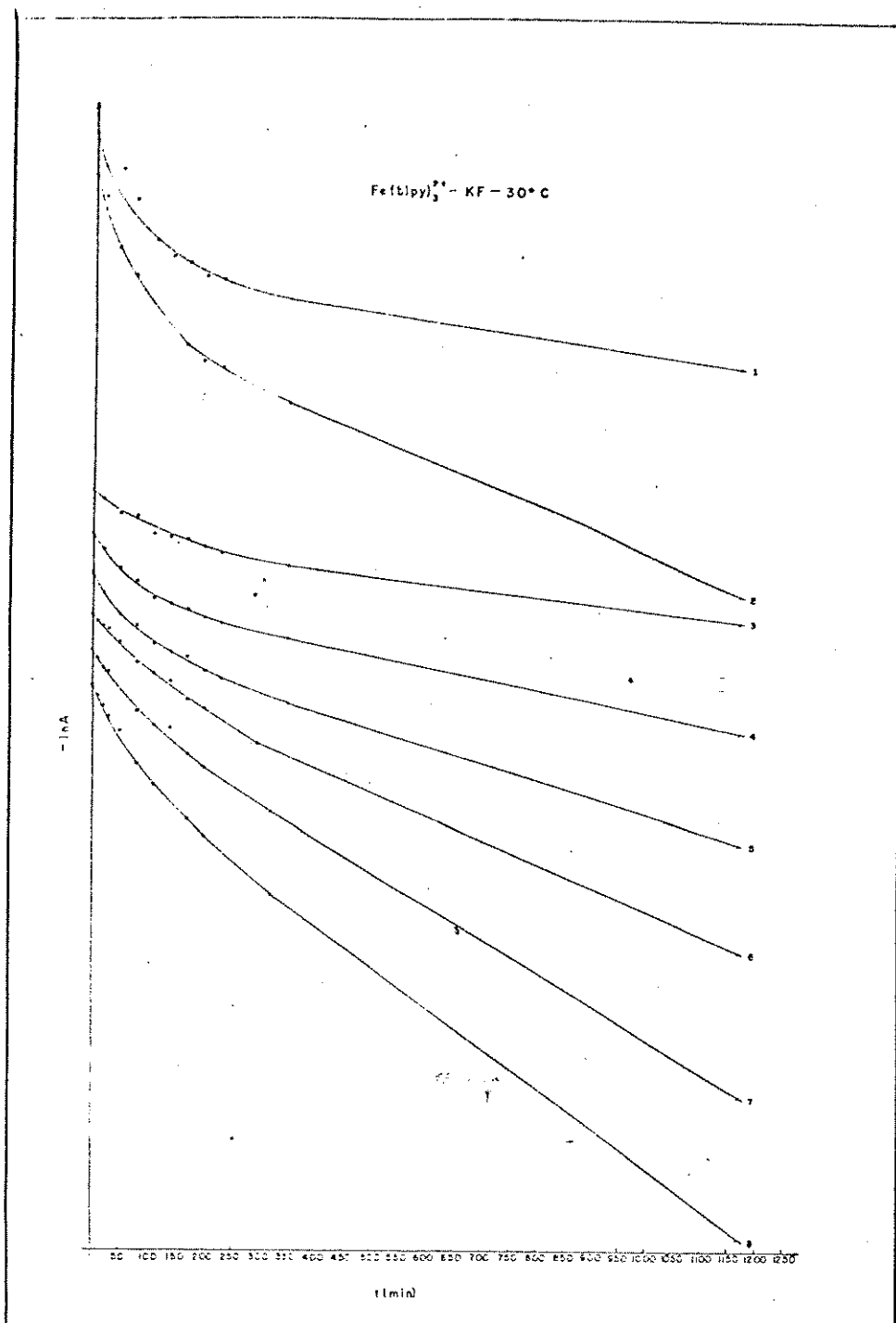


Figura 16

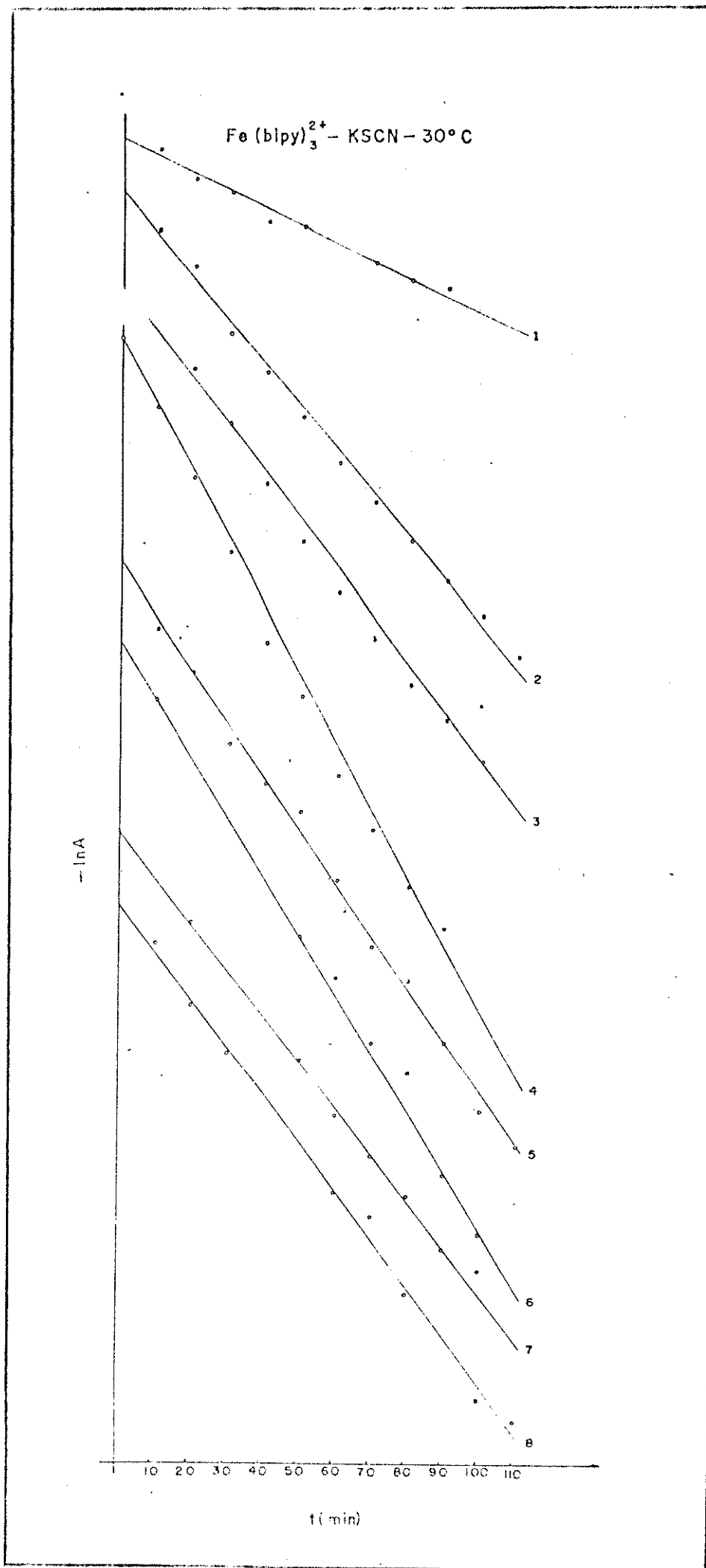


Figura 17

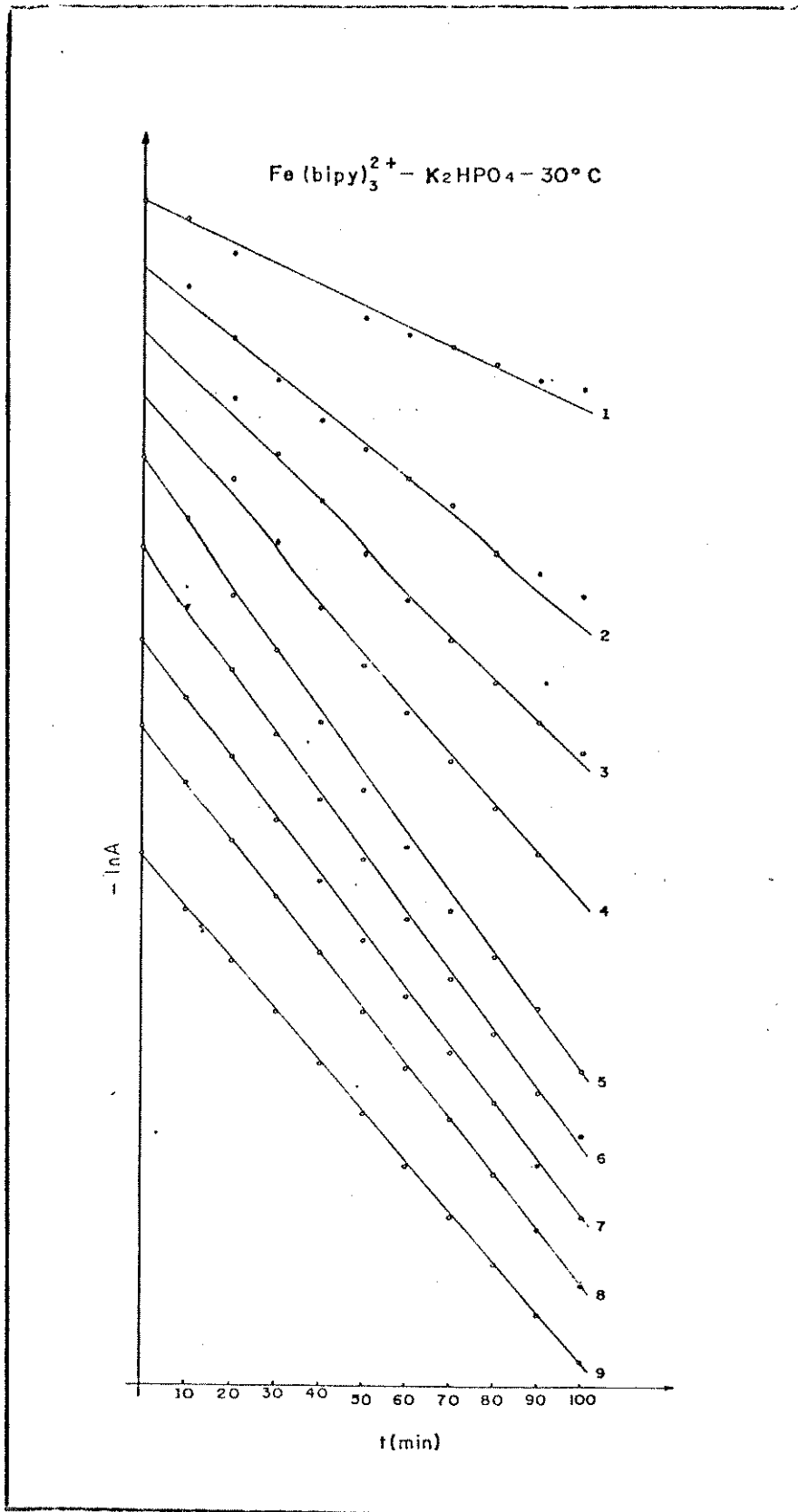


Figura 18

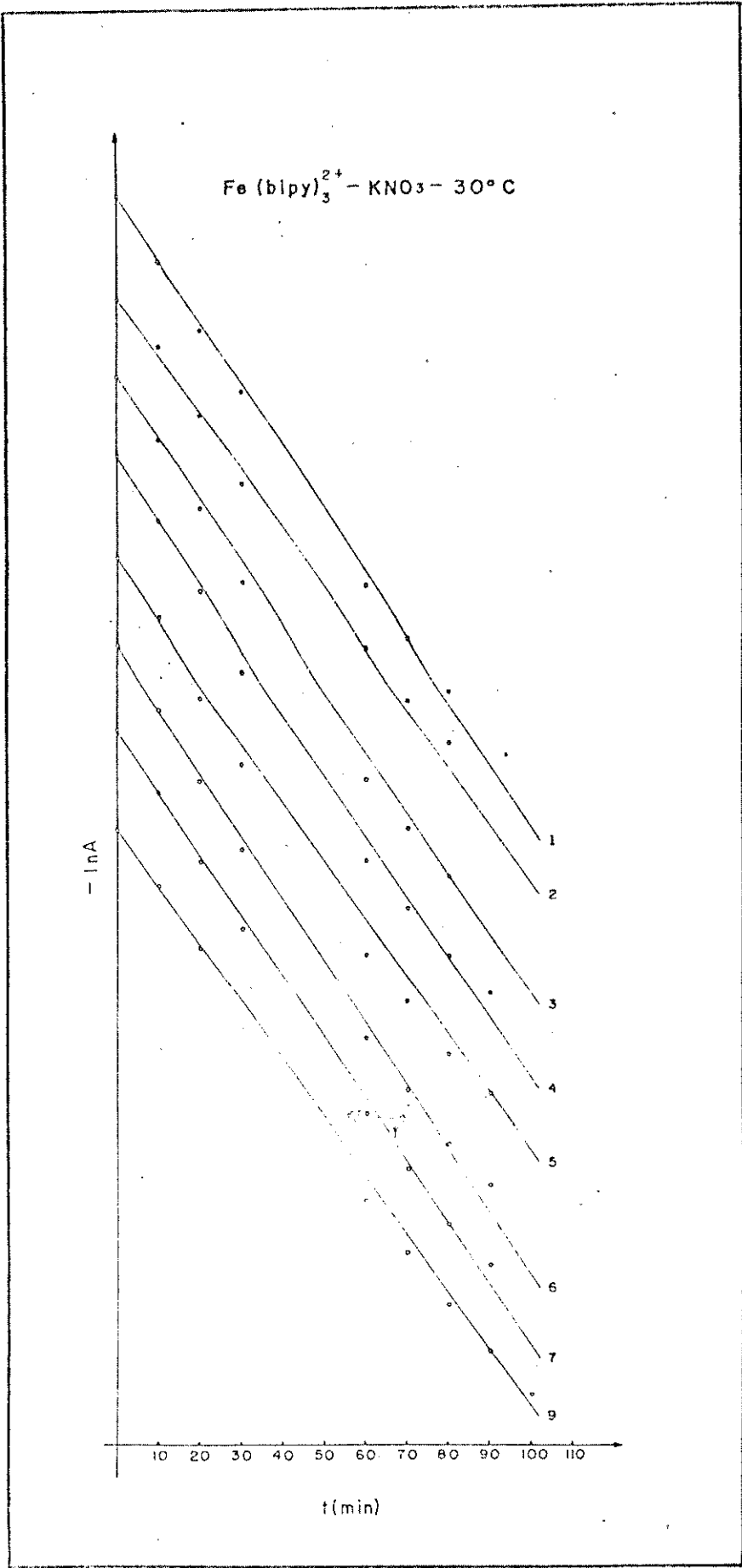


Figura 19

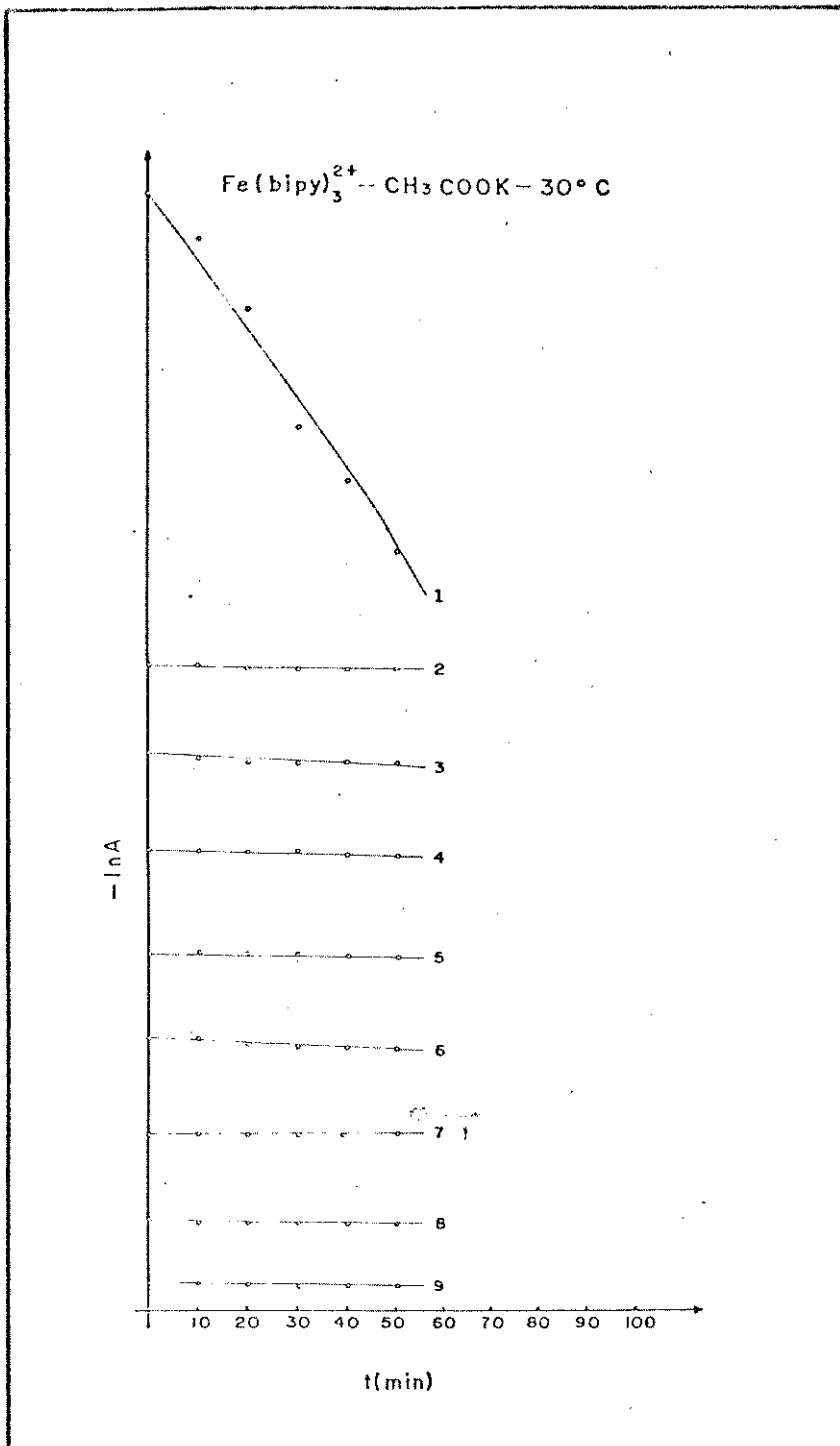


Figura 20