

FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES. UM ESTUDO MONOGRÁFICO

Maria Encarnación V. Suárez Iha e Eduardo A. Neves

*Instituto de Química – Universidade de São Paulo
Cx. Postal 20.780 – CEP 01498 – São Paulo, SP*

Recebido em 04/05/88; cópia revisada em 15/08/89.

ABSTRACT

General aspects on the formation and structure of the polynuclear complexes are discussed with regard to the metal ion and ligand characteristics. Experimental methods for determining the composition and the corresponding stability constants of the complexes are presented. Furthermore, a discussion was included about the advantages and disadvantages of graphic and computational methods used to obtain the equilibrium constants. Finally, a citation about the nomenclature rules indicated by IUPAC is done.

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A formação de complexos dá-se pela reação entre duas ou mais espécies classificadas como átomos centrais ou núcleos e ligantes. Um complexo polinuclear apresenta mais do que um átomo central (núcleo) e um ou mais átomos ou grupos ligantes.

Considera-se, usualmente, o elemento mais eletropositivo como o átomo central de um complexo. Assim, em exemplos como Ag_2I^+ ou Ag_3I^{2+} e H_3PO_4 a prata e os íons H^+ são considerados átomos centrais, enquanto I^- e PO_4^{3-} são os ligantes e os compostos de Ag^+ e H^+ citados são polinucleares.

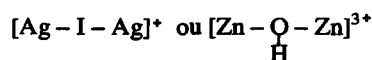
Em relação à formação dos complexos polinucleares verifica-se que, de maneira geral, entre dois íons metálicos encontra-se um ligante que age como ponte. Há, entretanto, algumas exceções de complexos que contêm ligações metal-metal^{1,2}, podendo citar-se como exemplo mais comum o íon Hg_2^{2+} . Entretanto, devido à não dissociação do Hg(I) em solução, os complexos por ele formados são tratados como complexos mononucleares.

2. ASPECTOS TEÓRICOS DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

A formação de complexos polinucleares deve-se ao fato de um ligante coordenado a um íon metálico ter a habilidade de "doar" um segundo par de elétrons. Isto ocorre quando o átomo doador coordenado tem ainda um par de elétrons disponível, quando o número de grupos doadores do ligante excede o número máximo de coordenação do íon

central, ou ainda quando o arranjo estérico dos átomos doadores de um ligante polidentado não permite que todos os átomos doadores sejam coordenados ao mesmo íon central.

O ligante ponte pode apresentar-se com diferentes características sendo classificado como monoatômico ou poliatômico. Em complexos contendo um ligante ponte monoatômico o mesmo átomo doador é coordenado a dois íons centrais, por exemplo:



Neste caso, somente átomos doadores contendo mais do que um par de elétrons disponível podem funcionar como ligantes ponte monoatômicos. Podem ser citados como exemplos os haletos, $\text{PtCl}_2 \cdot \text{NH}_3$ ou ânions contendo os elementos dos grupos V (elementos N, P) e VI (elementos O, S). Oxigênio (OH^-) e Nitrogênio (NH_2^-) também agem como ligantes ponte em complexos formados em soluções aquosas e de amônia líquida³⁻⁵.

No caso de ligantes ponte poliatômicos pode-se citar dois tipos. O primeiro em que os átomos doadores coordenados aos íons metálicos são vizinhos ou separados por um único átomo⁶⁻⁸. Por exemplo:

$\text{Me}-\text{CN}-\text{Me}$, $\text{Me}-\text{O}-\text{O}-\text{Me}$ ou $\text{Me}-\text{SCN}-\text{Me}$. Os ligantes ponte poliatômicos podem, constituindo o segundo tipo, ser extremamente variados⁹⁻¹⁶ apresentando os átomos doadores coordenados aos diferentes íons metálicos separados por alguns, em certos casos por muitos, outros átomos. Neste caso, a maioria dos trabalhos refere-se ao estudo de complexos polinucleares formados por ligantes como os ácidos poliaminopolicarboxílicos. A existência de tais complexos foi demonstrada por diversos métodos^{9-14,17}. A nuclearidade dos complexos (número de íons metálicos que os formam) é diferente mas, usualmente, formam-se somente complexos bi e trinucleares. Com etilenodiaminotetraacetato alguns íons metálicos e oxi-ânions formam complexos binucleares, por exemplo: U(IV) , Ti(III) , Sn(II) , Mo(VI) . Em alguns casos a formação de complexos heterobinucleares foi também observada. Alguns exemplos foram dados por Schmid e Reilley¹⁶ ao demonstrarem por experimentos potenciométricos a interação do complexo $\text{Hg(II)}-\text{EDTA}$ com vários íons metálicos bivalentes como Cu(II) , Cd(II) , Mn(II) e Ca(II) . Para este tipo de ligantes, observa-se ainda que a estabilidade dos complexos polinucleares aumenta com o aumento do número de grupos funcionais¹⁷.

Pode-se ainda classificar os complexos polinucleares como homopolinucleares ou heteropolinucleares. No primeiro os dois íons metálicos são idênticos enquanto que no segundo caso os complexos contêm dois ou mais íons metálicos diferentes.

Em relação aos complexos heteropolinucleares, conforme citado por Beck¹⁸, Werner já havia observado, em 1896, que a cor de complexos contendo Pt(II) e Pt(IV) é muito mais escura do que os correspondentes complexos mononucleares desses íons metálicos. O exemplo mais comum, no entanto, é dado pelos hidróxidos de ferro. Hidróxido de ferro (II) é branco esverdeado e hidróxido de ferro (III) é vermelho amarronzado; hidróxido de ferro (II)-ferro (III) é preto. Um outro exemplo, o azul da Prússia, $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, já era, no século XVIII¹⁹, usado como corante. Sua intensa cor azul ($\bar{\nu} = 14100 \text{ cm}^{-1}$, e $\text{max} = 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)²⁰ não se deve a transições de campo-ligante ou de transferência de carga do tipo ligante-metal, metal-ligante ou ligante-ligante, mas a uma transição intervalente do tipo $\text{Fe}^{II} \rightarrow \text{Fe}^{III}$. A condição de mesmo número atômico apresentada aqui não é, no entanto, necessária para que a formação de um complexo polinuclear seja acompanhada pelo aparecimento de uma cor escura. O complexo $\text{Cs}_2\text{Ag(I)Au(III)Cl}_6$ é muito mais escuro do que se esperaria sem a interação apresentada.

Davidson e colaboradores²¹⁻²⁴, na década de 1940, analisaram as interações acima citadas encontrando uma tendência maior à formação de complexos binucleares intervalentes com estabilidades termodinâmicas preferencialmente baixas, embora apresentassem altas absorvidades.

Desde então, muitos estudos tem sido realizados. Em relação ao ligante ponte CN^- , por exemplo, muitos estudos têm sido efetuados com a participação de diferentes cátions, formando espécies solúveis ou não em água ou outros solventes. Em solução aquosa, por exemplo, uma acentuada mudança de coloração é observada quando a ciano-complexos como $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{W}(\text{CN})_8]^{4-}$, $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ e $[\text{Ru}(\text{CN})_6]^{4-}$ se adiciona íons como Fe(II) , Cu(II) , UO_2^{2+} , VO_2^{2+} , Ce(IV) ou amin-complexos de Co(III) ²⁵. As características estruturais e espectroscópicas destes e de outros complexos intervalentes foram apresentadas e discutidas numa recente revisão apresentada por Clark²⁶.

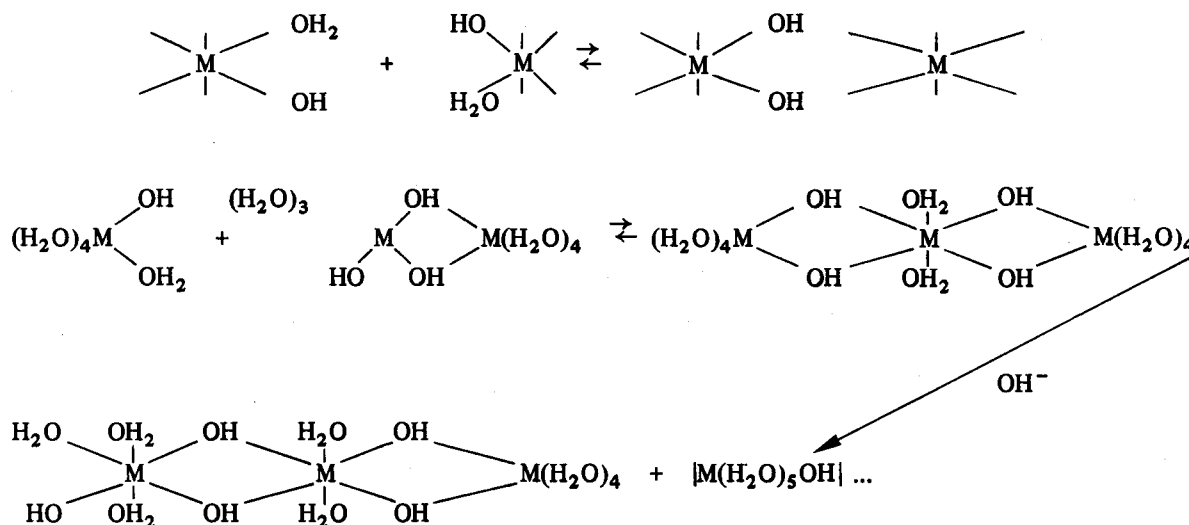
Os íons metálicos de configuração $d^5 - d^6$ têm sido

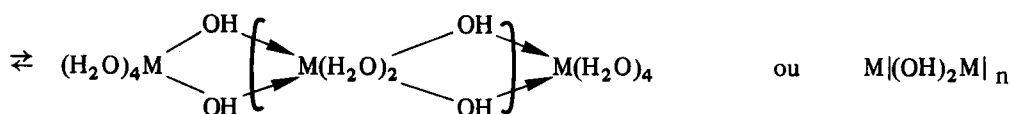
objeto de extensos estudos²⁷ conforme se observa na revisão feita por Creutz. Para o íon rutênio, principalmente, são apresentadas as propriedades espectrais com os mais diversos ligantes (ligações através de C, N ou S) além das propriedades termodinâmicas. Discute também a ação de diferentes solventes nas bandas de absorção de alguns complexos de rutênio. Para os íons de ferro e rutênio, diversos estudos espectroscópicos e eletroquímicos têm sido, também, efetuados por Toma et al.^{28,29} envolvendo diferentes ligantes como CN^- , bpz (bipirazina) e pz (pirazina).

A formação de complexos intervalentes tem sido, então, bastante estudada em relação aos tipos de ligações e às suas propriedades^{19,27,30}. O interesse desses estudos deriva da importância de tais materiais em diversos campos como física do estado sólido, química inorgânica, ciência dos materiais, geologia e química bioinorgânica³⁰. Cerca de 40 elementos da tabela periódica formam espécies intervalentes, muitas com características (estruturais, magnéticas e eletrônicas) diferentes das espécies binárias. Entre estas características a cor parece ser a mais evidente.

Uma outra característica da formação de complexos polinucleares, intervalentes ou não, que pode ser analisada é a da existência de interações magnéticas intramoleculares. Em 1950, um primeiro estudo nesse campo foi apresentado para os complexos de acetato/crômio (III) e ferro (III) sobre interações antiferromagnéticas intramoleculares. Quase duas décadas depois o complexo linear trimérico de níquel(II) e acetilacetato³¹, $[\text{Ni}_3(\text{acac})_6]$, foi identificado apresentando interações antiferromagnéticas. Uma recente e extensa revisão neste campo foi feita por Cairns e Bush³². Apresentaram, para as classes de complexos de maior interesse, uma discussão dos modelos teóricos que melhor correlacionam as estruturas com o magnetismo observado. Diversos exemplos são citados envolvendo Cu(II) , Ni(II) , Cr(III) , Mn(II) e Fe(II) .

A formação de complexos polinucleares envolve reações de deslocamento e (ou) de condensação. Reações características são as de formação de complexos polinucleares envolvendo hidróxido como ligante ponte. O átomo de oxigênio do grupo OH^- coordenado ainda é nucleofílico e é capaz de deslocar grupos lábeis, tais como a água de aquo-complexos. A interação mútua de dois hidroxoaquo-complexos pode resultar na formação de um di-ol complexo³³:

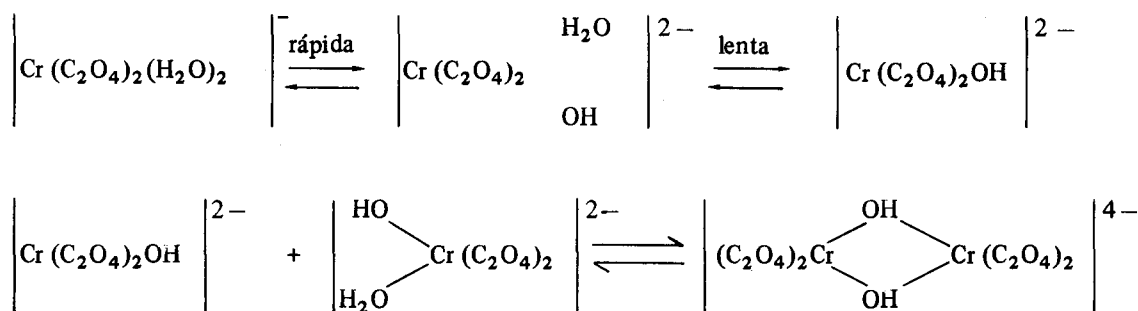




A facilidade com que esses processos ocorrem assim como as concentrações de equilíbrio das espécies condensadas dependem da concentração dos hidroxoaquo-complexos. Esse fator é particularmente importante no caso de cátions tetravalentes como Ti(IV), Th(IV), etc...

Se algumas posições de coordenação apresentam-se ocu-

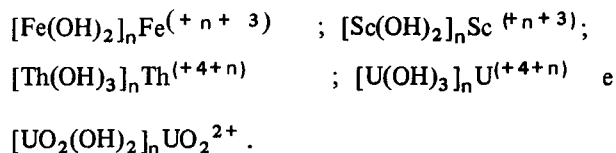
padadas por ligantes fortemente coordenados, por exemplo NH_3 , os produtos de condensação são binucleares. Nestas reações, verifica-se que a etapa crítica é a perda de uma molécula de água do hidroxoaquo-complexo, como se pode observar no exemplo abaixo:



Se as posições de coordenação são ocupadas por moléculas de água, as etapas de ionização (dissociação ácida) e condensação podem se repetir, havendo formação de outras espécies além das binucleares. Se os equilíbrios são dinâmicos e as constantes de acidez são apropriadas, a formação de pontes de OH^- pode se repetir indefinidamente. A nuclearidade do sistema pode então variar continuamente, em função da concentração de íons H^+ em solução, desde aquo-complexos mononucleares em soluções ácidas até complexos polinucleares com número crescente de unidades repetidas, "links", até o estágio de agregação infinita representada pela deposição de um hidróxido ou de um sal básico.

As consequências desse conceito de condensação em soluções foram desenvolvidas e relacionadas a evidências experimentais numa série importante de trabalhos realizados por Sillén e colaboradores³⁴⁻³⁷.

Graner e Sillén³⁸ mostraram que o equilíbrio envolvendo os íons de hidrogênio durante a deposição de oxi-sais de bismuto, a partir de soluções de sais de bismuto, poderia ser analisado permitindo obter uma idéia quantitativa das reações sucessivas envolvidas. Os resultados evidenciaram que quanto menor é a concentração de íons H^+ maior é a formação de cátions polinucleares, produtos da hidrólise, através da formação de pontes de oxigênio entre íons Bi^{3+} ; $[Bi_{n+1}O_n]^{(n+3)+}$ ou $[Bi(BiO)_n]^{(n+3)+}$. Outros exemplos de formação de hidroxocomplexos polinucleares mostram também a existência de reações de condensação³⁹⁻⁴⁴, tais como:



3. IMPORTÂNCIA CINÉTICA DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

Em muitas reações, se o ligante é favorável, pode haver formação de um complexo ou série de complexos binucleares intermediários de reação. A existência destes complexos binucleares pode ser importante em reações catalíticas, como se observa em diversos processos principalmente de polimerização e de óxido-redução. Observa-se em todos os casos a participação de ligantes ponte como OH^- ou O^{2-} ou ainda ânions de diferentes tamanhos ou estados de oxidação.

A hidratação de complexos de haletos muitas vezes é catalisada por íons metálicos que mostram afinidade por haletos coordenados. Os íons Al(III), Th(IV) e Fe(III) aceleram a hidratação de fluor-complexos^{45,46} enquanto Ti(I), Hg(II) e Ag(I) catalisam a reação dos complexos de haletos mais pesados⁴⁷. Os mecanismos desses processos envolvem a formação de complexos binucleares como intermediários onde os haletos agem como ligante ponte. Banerjee⁴⁸ apresentou recentemente uma revisão sobre esses processos de catálise.

Nos processos de polimerização observa-se também a formação de complexos polinucleares como intermediários. Alguns exemplos são os complexos de aminas polidentadas que agem como catalisadores em polimerização envolvendo radicais livres de butadieno e estireno, em solução básica. Esses catalisadores desenvolvem colorações muito intensas que têm sido atribuídas a complexos binucleares com os metais em diferentes estados de oxidação (intervalentes) e coordenados através de um ligante-ponte. A aplicação de complexos binucleares como catalisadores em reações de polimerização tornou-se, então, uma área muito ampla em estudos cinéticos⁴⁹.

Em relação às reações de óxido-redução envolvendo complexos, incluindo obviamente os aquo-complexos, observa-se de forma acentuada a formação de intermediários, geralmente binucleares e que catalisam o processo de troca de elétrons. Diversos estudos têm sido realizados e mecanismos propostos, principalmente para os cátions Co(II e III), Cr(II e III), Fe(II e III) e Ru(II e III)^{25,50}. Muitas dessas reações apresentam mecanismo de esfera-interna como o clássico exemplo dos complexos de Co(III) e Cr(II) estudados por Taube⁵¹. As espécies Co(III) (NH₃)₅L agindo como oxidantes e contendo L, um ligante capaz de coordenar-se como ponte, ao reagir com aquo-complexos redutores, M_{aq}²⁺ (onde M = Cr, Ru, Fe), provocam a formação de intermediários binucleares como [(NH₃)₅Co^{III}...L...Cr^{II}(H₂O)₅]⁴⁺ e, além da troca de elétrons, permitem a coordenação do ligante somente ao outro íon metálico, já que os produtos obtidos são Co(II) (aq) e Cr(III) (H₂O)₅L.

Diversos outros estudos foram realizados em relação às reações de óxido-redução assim como ao comportamento de ligantes-ponte^{19,27,49,52-54}. Ball e King⁵⁵ analisaram a influência de diferentes ligantes nas reações dos complexos de Cr(III)—fluoreto, cloreto, brometo, tiocianato e azoteto com Cr(II). Estabeleceram, então, a ordem de eficiência desses ligantes em facilitar o processo de troca de elétrons: Br⁻, N₃⁻ > Cl⁻ > OH⁻ > F⁻ > NCS⁻ > H₂O.

Segundo Jonassen e Ramanujam⁴⁹ a formação de complexos binucleares é responsável por efeitos catalíticos em muitos sistemas; entretanto, não existe uma regra geral para explicar esse comportamento. A identificação de qual espécie —mono ou binuclear— é responsável por uma catálise efetiva é muito difícil, exigindo experimentos extremamente cuidadosos.

A importância dos complexos mono e polinucleares, principalmente os hidrolíticos, pode ser estendida a outros campos de estudo, como a Química Analítica. Historicamente, o interesse nos processos de hidrólise desenvolveu-se a partir da necessidade de separar elementos metálicos por precipitação hidrolítica⁵⁶. É essencial conhecer o comportamento de um dado cátion a fim de estabelecer as condições nas quais se obtém uma separação quantitativa, se elimina a hidrólise como uma interferência na determinação do metal ou se evita a precipitação após a diluição ou a estocagem de uma solução.

Os produtos de hidrólise solúveis são especialmente importantes em sistemas onde a concentração dos cátions é relativamente baixa, como em sistemas aquáticos, ambientais ou em organismos vivos. A composição e a carga de tais produtos pode controlar aspectos importantes como: a) adsorção do íon metálico dissolvido sobre as superfícies de minerais e solo, b) tendência das espécies metálicas a coagular partículas coloidais, c) a solubilidade do hidróxido ou óxido do metal, d) extensão na qual o metal pode ser complexado na solução ou extraído da mesma por vários agentes naturais ou adicionados e e) poder de oxidação ou de redução do metal a outro estado de valência. Assim, compreender ou prever o comportamento químico nesses sistemas é de extrema importância, mas também muito difícil, já que os hidroxocomplexos formados em condições de concentração muito baixa do íon metálico levam, geralmente, a complexos mononucleares, enquanto que os estudos específicos de hidrólise são feitos com concentrações mais altas, com predominância de complexos polinucleares.

4. DESENVOLVIMENTO DOS ESTUDOS DA FORMAÇÃO E DAS ESTRUTURAS DOS COMPLEXOS POLINUCLEARES

Os primeiros trabalhos sobre complexos polinucleares catiônicos ou aniônicos, muitos dos quais de caráter preparativo e qualitativo, são apresentados em alguns textos^{57,58}. Mesmo antes de Alfred Werner, algumas fórmulas estruturais de compostos polinucleares foram sugeridas. Entretanto, as fórmulas de Werner foram as primeiras explicadas com base numa interpretação correta sobre a estereoquímica desses compostos inorgânicos. Por exemplo, sua sugestão⁵⁰⁻⁶¹, em 1907, que muitos sais "básicos" contêm pontes M—OH—M foi confirmada por estudos feitos posteriormente.

Através de estudos feitos por Werner, Pfeiffer, Jorgensen e outros, foram conhecidos diversos compostos com átomos que funcionam como ponte, usualmente grupos OH⁻, mas algumas vezes por outros grupos como NH₂⁺, O²⁻ ou O₂²⁻.

O primeiro a considerar o equilíbrio de formação de complexos polinucleares catiônicos, em solução, foi Niels Bjerrum, em 1908, ao estudar a hidrólise de íons Cr³⁺, especialmente através de medidas de condutância e com eletrodo de hidrogênio. Determinou as constantes de equilíbrio para a formação de CrOH²⁺ e Cr(OH)₂⁺, mas em algumas faixas de concentração observou que os dados experimentais somente seriam explicados pela existência de complexos de Cr³⁺/OH⁻ polinucleares. Em sua dissertação, apresenta as constantes de equilíbrio das espécies Cr₂(OH)₂⁴⁺, Cr₆(OH)₁₂⁶⁺ e Cr₁₂(OH)₃₀⁶⁺.

Até 1947, somente quatro pesquisadores (três da Escandinávia) dedicaram sua atenção à determinação de constantes de equilíbrio na formação de hidroxocomplexos polinucleares, através da hidrólise de cátions:

M. Prytz, 1928 — 1931	—	Sn ₂ (OH) ₂ ²⁺ , Be ₂ (OH) ₂ ²⁺
A. Holmquist, 1936	—	Bi ₂ (OH) ₄ ²⁺ , Bi ₂ (OH) ₅ ⁺
H. Hagiwara, 1939	—	Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺
K.J. Pedersen, 1943 — 1945	—	Cu ₂ (OH) ₂ ²⁺ , Cu ₂ OH ³⁺ , PbOH ⁺ , Pb ₂ OH ³⁺ , Pb ₄ (OH) ₄ ⁴⁺

Um interesse maior sobre o estudo de equilíbrios de complexos polinucleares surgiu somente a partir de 1947, como pode ser observado numa revisão feita por Sillén⁶².

O primeiro estudo de um equilíbrio de um poliânion foi feito por Spitalsky⁶³, em 1907, para o cromato. Seus dados cinéticos somente poderiam ser explicados assumindo a presença das espécies CrO₄²⁻, HCrO₄⁻ e Cr₂O₇²⁻. Posteriormente, em 1962, estudos muito mais exatos⁶⁴ indicaram ser realmente aquelas as únicas espécies a predominar numa grande faixa de concentrações. A fórmula Cr₂O₇²⁻ foi também evidenciada pelas estruturas dos compostos sólidos como K₂Cr₂O₇.

Amplas evidências qualitativas têm sido encontradas sobre a formação de complexos polinucleares em solução, até para elementos como V, Nb, Mo, W, B, mas a composição dos complexos tem sido recentemente uma questão de muita incerteza e qualquer análise dos dados é difícil pelo fato

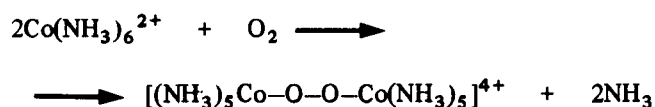
de muitos complexos polinucleares serem formados simultaneamente. Para alguns heteropoli-íons estáveis como $\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$, há evidências de estrutura obtidas por raios-X assim como métodos de preparação, desde 1930⁶⁵.

Principalmente nas últimas três décadas, numerosos exemplos de complexos polinucleares foram já identificados assim como diversos tipos tiveram suas estruturas determinadas por difração de raios-X. Pode-se classificá-los, então, em algumas classes:

– Complexos com ligantes ponte $-\text{OH}$ ou $-\text{O}-$; os quais são bastante comuns em sistemas onde o solvente é a água. Um exemplo típico é o complexo de Th^{4+} , $\text{Th}_2(\text{OH})_2^{6+}$, determinado por Hietanen e Sillén⁶⁶.

– Complexos com ligantes ponte do tipo: $-\text{NH}_2-$ ou $-\text{NH}-$. São especialmente comuns nos complexos polinucleares do Co(III) . Como exemplo pode-se considerar a mistura de complexos designada de sulfato de Vortmann⁶⁷.

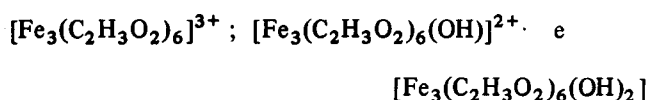
– Complexos com ligante ponte $-\text{O}-\text{O}-$. Constituem uma parte predominante em oxidações catalisadas por complexos metálicos, envolvendo oxigênio molecular. O exemplo mais fácil de se preparar é o pentaaminocobalto(III) – μ – peroxopentaaminocobalto(III), formado pela ação de oxigênio em soluções amoniacaais de sais de Co(II) :



– Complexos com ligantes polidentados tais como proteínas, polímeros sintéticos ou estruturais tais como as encontradas na hemoglobina. Qualquer espécie orgânica que contenha um grande número de grupos ligantes pode formar complexos polinucleares com íons metálicos. As propriedades gerais dessa espécie de complexos são determinadas principalmente pela estrutura do agente coordenante. Exemplos típicos incluem complexos com ácidos poliméricos, aminas, complexos de ferro e enxofre⁶⁸⁻⁷⁰, etc... Esses complexos, especialmente os complexos de cálcio, são de considerável importância sob o ponto de vista biológico assim como na verificação do papel do cálcio nos fluídos de um organismo.

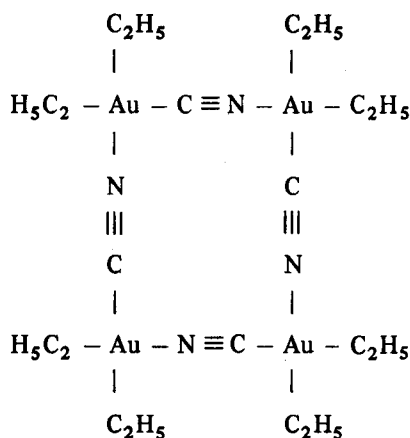
– Complexos nos quais os íons haletos ou outros ânions como sulfato, acetato ou cianeto agem como ligantes ponte. Complexos nos quais os íons haletos agem como grupos ligantes são conhecidos no estado sólido mas tais pontes são destruídas por dissolução em água. Acetato, sulfato e cianeto funcionam também como ligantes ponte em muitos complexos mas apresentam-se estáveis mesmo em solução aquosa. Alguns cloretos, brometos e iodetos anidros apresentam-se na forma de complexos polinucleares. Como exemplo, tem-se as formas dímeras $(\text{FeCl}_3)_2$ e $(\text{AlCl}_3)_2$ ⁵⁸, no estado gasoso, em que cada íon metálico é o centro de um tetraedro, e o PdCl_2 que no estado sólido consiste de infinitas cadeias de grupos PdCl_4 de estrutura quadrado planar⁷¹. Complexos contendo grupos acetato como ligantes ponte foram também estudados. Sais férricos de ácidos monocarboxílicos geralmente não são simples. No acetato férrico a composição corresponde a $\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, mas as propriedades correspondem a $[\text{Fe}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6](\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3$, onde os acetatos ionizáveis podem ser deslocados sem haver destruição do íon complexo polinuclear⁷². Weinland e

Holtmeir⁷³ encontraram três tipos de cátions nessa espécie de complexos polinucleares de Fe(III) :



Um comportamento análogo foi observado para o crômio(III), encontrando-se complexos do tipo $[\text{Cr}_3(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_6\text{XY}]^{2+}$ onde X e Y são $-\text{OH}$ ou H_2O .

Complexos onde o grupo cianeto age como ligante ponte são também encontrados. No azul da Prússia ou de Turnbull supõe-se esse comportamento do CN^- sendo as respectivas estruturas bastantes semelhantes. O complexo de níquel $\text{K}_2[\text{Ni}(\text{CN})_3]$ é provavelmente constituído por espécies $\text{K}_4[\text{Ni}_2(\text{CN})_6]$ contendo o grupo CN^- agindo como ligante ponte. Um outro exemplo pode ser visto na estrutura do radical R_2AuCN , possivelmente tetramera:



Comportamento semelhante se observa para os complexos de Pd(II) , Pt(II) , Ni(II) e Cu(I) com cianeto^{58,74}.

O ligante azoteto também se apresenta como ligante ponte em diversos complexos, cujas estruturas foram já determinadas. Alguns exemplos podem ser dados com os íons de Pd(II) ⁷⁵⁻⁷⁷, Cu(I) ^{78,79}, Ni(II) ⁸⁰ e Mn(II) ^{80,81}.

Finalmente, complexos polinucleares são formados também com ligações metal-metal. Tais ligações são formadas por elementos que se encontram em estados de oxidação menos estáveis e podem representar uma interação fraca, como a encontrada entre átomos de níquel no composto sólido com dimetilglioxima, ou uma interação forte como no $\text{Mo}_6\text{Cl}_4^{4+}$ mantida mesmo em solução aquosa. Pode-se citar como exemplos também os complexos: $\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Mo}_2(\text{CO})_{10}$, $\text{Re}_2\text{Cl}_8^{2-}$, $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ e $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ^{58,71,82}.

A formação de complexos polinucleares não representa, no entanto, um interesse igual ao da formação de complexos mononucleares. Ao contrário, são considerados como um impedimento à determinação dos últimos. Algumas vezes, como na hidrólise do Cr^{3+} estudada por N. Bjerrum⁸³, os complexos polinucleares são formados em reações muito lentas enquanto que em outras, tais como para os complexos de cobre estudados por Fronaeus⁸⁴, em sua dissertação, os complexos polinucleares são rapidamente formados. Fronaeus eliminou essa “interferência” extrapolando seus dados a baixas concentrações, onde os complexos mononucleares predominam. Um procedimento similar foi seguido por Ahrlund⁴³ para a hidrólise do íon urânio, embora os

principais produtos de reação nesse caso sejam complexos polinucleares.

Em relação ao aspecto quantitativo da formação de complexos polinucleares, acredita-se que o primeiro trabalho a desenvolver um mecanismo quantitativo foi o de Graner e Sillén³⁸ em 1947, ao estudar a hidrólise de Bi^{3+} , explicada pela formação de complexos polinucleares $\text{Bi}_n + 1 \text{O}_n^{(n+3)+}$, numa série ilimitada. Posteriormente, Brosset⁶⁵ sugeriu para o íon alumínio a formação de complexos $\text{Al}_n(\text{OH})_{3(n-1)}^{3+}$ com características que permitem distinguir os produtos de hidrólise de outros íons complexos, em variedade e estabilidade. Todos esses atributos têm, então, origem nas propriedades peculiares dos átomos de oxigênio como ligantes. Podem ter um número de coordenação de 2 a 4, incluindo ligações a um ou dois átomos de hidrogênio, que são largamente covalentes, e ligações a cátions metálicos que podem ser desde muito iônicas a muito covalentes^{95,97}.

Deve-se salientar que, apesar do conhecimento da tendência de quase todos os cátions a formar produtos hidrolíticos polinucleares, a literatura para muitos desses cátions é incompleta ou conflitante em relação às espécies formadas. Discernir sobre o modelo de comportamento que melhor se ajusta às condições experimentais é também uma tarefa das mais difíceis.

5. COMPOSIÇÃO DOS SISTEMAS ENVOLVENDO A FORMAÇÃO DE COMPLEXOS MONO E POLINUCLEARES

Ao se estudar um equilíbrio entre dois ou três componentes e os complexos por eles formados tem-se como um dos objetivos identificar as espécies presentes em solução. Esse estudo é facilitado quando os complexos reagem muito lentamente, de maneira que eles podem ser separados e cada espécie estudada individualmente ou, num caso mais favorável, quando um complexo predomina numa certa faixa de concentração, não sendo consideradas as outras espécies.

É mais comum, entretanto, que diversos complexos polinucleares sejam formados e existam simultaneamente e com concentrações comparáveis, em equilíbrio. A análise deste equilíbrio é muito mais complicada para sistemas com espécies polinucleares do que para complexos mononucleares. Com uma série de complexos, ML_n (com $n = 0 - N$), o número de complexos possível é usualmente pequeno, 5 ou 6 no máximo. Suas constantes de formação podem ser determinadas com um número relativamente pequeno de dados experimentais já que, em princípio, somente a concentração analítica do ligante necessita ser variada. Naturalmente, duas ou três concentrações de metal seriam usadas na obtenção desses dados, para confirmar a inexistência de espécies polinucleares.

Mesmo com dois ligantes o número de espécies possíveis, $\text{ML}_n\text{L}'_m$, não é muito maior: por exemplo, 5 para um número de coordenação máximo igual a dois, ou 14 para $N = 4$. Em tal caso os dois ligantes podem ser estudados separadamente e em outro experimento os dois ligantes misturados⁹⁸. Pode-se também, fazer uma primeira estimativa para os valores de β (constante de estabilidade) mistos por alguma fórmula aproximada, assumindo uma distribuição estatística⁹⁹.

Com complexos polinucleares, M_pX_q , há muito mais

possibilidades e menos indicações para calcular os valores das respectivas constantes de formação. Há 120 fórmulas possíveis (p, q) mesmo que nem p nem q sejam maiores que 10. Certamente, todas as combinações (p, q) não parecem igualmente favorecidas mas não há, a priori, uma maneira de separar as predominantes ou prever a relação entre as várias constantes de formação. Assim, para se tomar uma decisão razoavelmente correta entre vários modelos, uma grande quantidade de dados experimentais e um tratamento mais apurado são necessários do que para um sistema estritamente mononuclear.

6. EQUAÇÕES GERAIS QUE DEFINEM OS EQUILÍBRIOS DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

A formação de complexos pode ser genericamente representada através do equilíbrio



onde, para simplificação foram omitidas as cargas das espécies envolvidas.

A constante de equilíbrio nesse caso é dada pela expressão abaixo:

$$\beta_{pq} = \frac{[\text{M}_p\text{X}_q]}{[\text{M}]^p \cdot [\text{X}]^q} \quad (2)$$

e a composição do sistema pode ser representada através dos balanços de massa aplicados ao metal e ao ligante envolvidos, ou seja:

$$\text{C}_\text{M} = [\text{M}] + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p[\text{M}_p\text{X}_q] \quad (3)$$

e

$$\text{C}_\text{X} = [\text{X}] + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q q[\text{M}_p\text{X}_q] \quad (4)$$

onde C_M e C_X são as concentrações analíticas e $[\text{M}]$ e $[\text{X}]$ as concentrações de metal e ligante livres, respectivamente. O somatório que aparece nas equações (3) e (4) engloba todos os pares (p,q) possíveis excluindo (1,0) e (0,1) que correspondem a $[\text{M}]$ e $[\text{X}]$, respectivamente.

Utilizando-se a equação (2), pode-se substituir o termo $[\text{M}_p\text{X}_q]$ das equações (3) e (4) e introduzir as constantes de formação, resultando:

$$\text{C}_\text{M} = [\text{M}] + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \beta_{pq} [\text{M}]^p \cdot [\text{X}]^q \quad (5)$$

e

$$\text{C}_\text{X} = [\text{X}] + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q q \beta_{pq} [\text{M}]^p \cdot [\text{X}]^q \quad (6)$$

A extensão da formação de complexos pode ser evidenciada através da clássica função de Bjerrum "número médio de ligantes" que relaciona a concentração de ligante coordenado e a concentração analítica de metal¹⁰⁰ e, no caso de complexos polinucleares, é representada por Z — símbolo atribuído por Sillén⁹⁷ — e dada pela expressão:

$$Z = \frac{C_X - [X]}{C_M} = \frac{[X]_{\text{coordenado}}}{C_M} \quad (7)$$

Se somente complexos mononucleares são formados, $p = 1$, então de acordo com a definição, Z representa o valor médio de q , $\bar{q}$. Se os complexos são representados por M_mX_n e $m = 1$, então $Z = \bar{n}$.

No caso da existência, também, de complexos polinucleares, Z não é mais a média de qualquer coeficiente e o símbolo $\bar{n}$ ao invés de Z não é justificado. Por exemplo, se M e X formam apenas complexos mononucleares, MX_n , e o sistema apresenta predominância da espécie MX_2 , $Z = \bar{n} = 2$. Se, entretanto, existem complexos polinucleares escritos como M_mX_n e uma solução contém principalmente M_2X_3 , então, nessa condição $Z = 1,5$ enquanto $\bar{n} = 3$.

7. FATORES QUE AFETAM A DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

A extensão da formação de cada complexo é dada pela equação (2) que deve relacionar as atividades das espécies envolvidas, ou seja, pela respectiva constante de equilíbrio termodinâmica¹⁰¹.

Tornou-se frequente, no entanto, analisar a formação de complexos em solução contendo um eletrólito inerte em alta concentração, de maneira que a concentração total iônica permanece constante (força iônica constante). As concentrações dos reagentes são mantidas suficientemente baixas quando comparadas às dos íons que compõem o meio iônico e as escalas de atividade são definidas de modo que, para cada espécie, a razão atividade/concentração se aproxima da unidade. Neste caso a extensão da formação de cada complexo é dada pela relação entre as concentrações das espécies em equilíbrio, ou seja, pela constante estequiométrica ou de concentração. O assunto é amplamente discutido por Biedermann e Sillén¹⁰² e Beck¹⁸.

Os valores das constantes de equilíbrio termodinâmicas podem ser obtidos a partir de constantes estequiométricas fazendo-se a correção destas através da determinação dos coeficientes de atividade envolvidos, o que apresenta muitas dificuldades, ou extrapolando-se as constantes estequiométricas, obtidas em diversas forças iônicas, à diluição infinita. Entretanto, o mais comum é expressar as constantes de equilíbrio obtidas em determinadas condições, incluindo uma única força iônica.

Especialmente para sistemas que envolvem a formação de complexos polinucleares, a determinação de constantes de equilíbrio é bastante facilitada quando se trabalha num meio iônico constante, já que uma extrapolação à diluição infinita exigiria diversos conjuntos muito grandes de dados experimentais. Mesmo que o objetivo de um experimento fosse somente identificar as espécies formadas, os complexos polinucleares geralmente apresentam cargas elevadas e

isto exigiria sensíveis correções nas respectivas atividades das espécies em equilíbrio em relação a um meio aquoso altamente diluído.

A grande vantagem do meio iônico constante é evitar, praticamente na totalidade, as variações nos coeficientes de atividade. É, então, possível obter dados de equilíbrio tão bem definidos que permitem distinguir diferentes modelos de sistemas contendo complexos polinucleares.

Pode haver, no entanto, limitações no uso de um meio com força iônica ajustada, devidas à interação entre as espécies formadas e o eletrólito utilizado e a não distinção entre diferentes espécies em equilíbrio. Estas interações e (ou) identificações podem, em alguns casos, ser evidenciadas por determinação de estruturas cristalinas por raios-X ou espectros moleculares. Pode-se citar como exemplo alguns produtos de hidrólise de íons metálicos que são usualmente representados como hidróxo-complexos, não havendo nada a respeito de suas estruturas, como no caso de $Bi_6(OH)_{12}^{6+}$ cujos dados experimentais são também compatíveis com os oxo-complexos como $Bi_6O_6^{6+}$ ou $Bi_6O_4(OH)_4^{6+}$. Já em meio iônico ajustado com $NaClO_4$ a concentração das espécies $Bi_6(OH)_{12}^{6+}$ é melhor representada pela soma das concentrações de $[Bi_6H_{12}(H_2O)_x(Na^+)_y(ClO_4^-)_z]^{(6+y-z)+}$, evidenciadas em experimentos baseados em ultracentrifugação e difração de luz. A verificação da existência de tal interação pode ser feita através de estudos em diferentes meios iônicos e, quando possível, utilizando métodos que permitam obter as estruturas das espécies formadas.

Em estudos de equilíbrios hidrolíticos é frequente a mesma composição, mesmo em diferentes eletrólitos. Ingri^{103,104}, por exemplo, encontrou as mesmas espécies —poliboratos— e constantes de equilíbrio bastante similares, em meios de $NaClO_4$, $LiBr$, $NaBr$ e KBr , 3M. Por outro lado, os produtos indicados na hidrólise de UO_2^{2+} em meio de perclorato, nitrato e cloreto¹⁰⁵ apresentam alguma interação com o meio iônico e esta, em alguma extensão, influi nas estabilidades relativas dos complexos. Entretanto, parece não haver alteração das fórmulas das espécies predominantes, $(UO_2)_p(OH)_q$.

Em relação à interação do eletrólito, utilizado para condicionar o meio, e os íons em estudo, Feng e Waki¹⁰⁶ desenvolveram uma maneira de corrigir a influência dessa interação nas estabilidades dos complexos de interesse. Introduziram o conceito de "constante de estabilidade absoluta", que corresponde a uma constante verdadeira. Usaram o método espectrofotométrico para sua determinação. O método se aplica somente a espécies 1:1 do íon metálico tanto com o ligante pretendido (ML) quanto com o ânion do eletrólito (MB) e considera que, no comprimento de onda de máxima absorção do complexo ML, não há interferência de MB ($\epsilon_{MB} = 0$). Ênfase maior é dada à formação de complexos fracos, já que a formação de pares iônicos (geralmente de baixa estabilidade) entre o ânion do eletrólito suporte e o íon metálico estudado pode afetar de maneira significativa as constantes de estabilidade. A primeira aplicação do método foi a complexos de $Fe(III)$ com Cl^- , Br^- , SO_4^{2-} e NO_3^- em força iônica 0,4M, usando ClO_4^- íon largamente utilizado em estudos de equilíbrios de complexação. Obtiveram uma constante de estabilidade absoluta para a espécie $FeClO_4^{2+}$ igual a 2,1 (considerada zero em qualquer estudo de complexos) cuja interferência chega a

causar um erro relativo de -78% no caso da constante aparente (0,81) do FeBr^{2+} e -49% no caso do FeSO_4^+ cuja constante absoluta é igual a 383.

Essa limitação do meio iônico pode, no entanto, ser transformada numa vantagem, aplicando-se o método do meio iônico próprio^{63,107} se uma das espécies reativas, por exemplo o íon metálico M, for utilizada para ajustar o meio. Neste caso, é impossível distinguir entre espécies contendo diferentes quantidades de M, mas possível a distinção do número de ligantes, L. O método foi aplicado na determinação da hidrólise de Th^{4+} e UO_2^{2+} em soluções contendo uma concentração elevada do metal. Em ambos os casos, os dados foram explicados em termos de espécies H^+ , $(\text{H}^+)_1$ e $(\text{H}^+)_2$, ou seja, H^+ e espécies hidrolíticas com 1 e 2 OH^- . Da comparação de soluções com diferentes concentrações de M resultou que os hidroxocomplexos são provavelmente binucleares.

Burkov et al.¹⁰⁸ estudaram a hidrólise do Ni^{2+} em meio iônico ajustado com NaClO_4 , mantendo $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{total}}$ em diferentes valores fixados. Para cada $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{total}}$, as soluções poderiam ser hidrolisadas com cerca de 0,01 OH^- por Ni^{2+} antes de ocorrer precipitação. A variação na composição geral da solução foi tão pequena que o método do meio iônico próprio poderia ser aplicado e os dados experimentais explicados pela existência de duas espécies H^+ e $(\text{H}^+)_4$. Isso indica a predominância do complexo com 4 OH^- . A comparação de diferentes curvas para diferentes $[\text{Ni}^{2+}]_{\text{total}}$ indicou que o complexo predominante contém 4 Ni, na fórmula $\text{Ni}_4(\text{OH})_4^{4+}$. Existe talvez a dúvida sobre os coeficientes de atividade, se permanecem constantes quando as concentrações de Ni são variadas numa grande faixa. Isto pode, é claro, tornar suspeito o primeiro 4 na fórmula mas raramente o 4 relativo aos OH^- .

8. MÉTODOS EXPERIMENTAIS PARA DETERMINAÇÃO DA FORMAÇÃO DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

O objetivo da análise de um equilíbrio é, através de medidas experimentais adequadas, determinar a composição do sistema em estudo, conhecendo os valores de (p, q), assim como as constantes de equilíbrio, β_{pq} , das espécies M_pX_q formadas numa quantidade significativa. Através de um "modelo" poder-se-ia chegar a um número de complexos e às constantes de estabilidade, através de um conjunto de valores (p, q, β_{pq}). Deve-se, então, selecionar métodos experimentais que permitam distinguir entre vários modelos, ou seja, que forneçam dados adequados numa faixa grande de concentração, tanto quanto possível, para encontrar um modelo que apresente a melhor concordância com esses dados experimentais. Especialmente quando se trabalha com complexos polinucleares, é importante não conceber qualquer idéia prévia sobre as fórmulas dos complexos, para minimizar a influência de erros experimentais e trabalhar numa ampla faixa de concentração.

Em geral, prepara-se uma série de soluções para as quais são conhecidas as concentrações totais do metal, M, e do ligante, X. Os métodos experimentais são basicamente os mesmos utilizados para o estudo dos complexos mononucleares, mas somente os métodos de alta precisão podem ser empregados para distinguir entre diferentes modelos. Textos excelentes como os de Rossotti e Rossotti¹⁰⁹, Beck¹⁸,

Rossotti¹¹⁰ e Jones¹¹¹ apresentam diversos métodos e de forma bastante detalhada.

A determinação da composição de um equilíbrio e de constantes de estabilidade é possível a partir de dados experimentais relacionados às concentrações livres de metal [M], e (ou) de complexante, [X], em equilíbrio. Tal como para os complexos mononucleares, diversos métodos podem ser utilizados: potenciométricos, de distribuição em solventes, de solubilidade e ópticos, sendo competitivos ou não. Observa-se no entanto que, de maneira geral, os métodos potenciométricos são os mais frequentemente utilizados por apresentarem maior versatilidade e precisão¹¹⁰. Além disso, o estudo envolvendo a formação de complexos polinucleares exige um grande número de dados experimentais que pelo método da titulação pode ser facilmente obtido.

Alguns métodos experimentais envolvem medidas de valores de $y = \sum y_{pq}$. C_{pq} , onde y_{pq} é uma constante, característica do complexo (p, q) correspondente. Tais métodos envolvem medidas de susceptibilidade magnética, de condutividade elétrica, de calor de reação e espectrais. Cada um deles tem sido usado para determinar constantes de equilíbrio, inclusive de complexos polinucleares, mas o uso desses métodos só é possível quando as fórmulas dos complexos podem ser previamente obtidas através de outros métodos. Esses métodos não são, até o momento, suficientes para determinações independentes de valores (p, q) a não ser alguma possível exceção onde o espectro é suficientemente detalhado e característico para ser usado como uma "impressão digital".

Uma revisão geral sobre equilíbrios hidrolíticos, envolvendo métodos experimentais, foi apresentada por Sillén¹¹², em 1959. O mesmo autor apresentou em 1971 uma excelente monografia sobre complexos polinucleares, dando diversos detalhes sobre os principais métodos experimentais adequados ao estudo de tais complexos¹¹³. Métodos potencio e espectrofotométricos mais específicos foram apresentados por diversos autores¹¹⁴⁻¹¹⁹, permitindo a identificação dos complexos M_pX_q em equilíbrio, assim como o cálculo das respectivas constantes de estabilidade.

9. DETERMINAÇÃO DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE DE COMPLEXOS POLINUCLEARES

Em relação aos métodos experimentais utilizados, os métodos potenciométricos são os mais adequados ao estudo de complexos polinucleares, hidrolíticos ou não. Através destes métodos podem ser obtidas as variáveis — concentrações livres de ligante e (ou) metal em equilíbrio — que permitem, como no estudo de complexos mononucleares, determinar as constantes de estabilidade dos complexos que compõem o sistema em análise ou, mais especificamente, que permitem chegar às funções que definem a composição e as constantes de formação dos complexos.

De forma similar aos complexos mononucleares, o conhecimento das concentrações de ligante livre em equilíbrio permite obter com facilidade diversos valores para a função de Bjerrum, "número médio de ligantes", que no caso da existência de complexos polinucleares é representada por Z e dada pela equação (7). Utilizando-se as equações (5) e (6) chega-se a uma expressão que relaciona o variável Z às constantes de formação, ou seja:

$$Z = \frac{\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q q \cdot \beta_{pq} \cdot [M]^p \cdot [X]^q}{[M] + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot [M]^p \cdot [X]^q} \quad (8)$$

Verifica-se, então, que nos casos onde há formação de complexos polinucleares a variável Z é função também da concentração de metal livre, $[M]$, e não somente da concentração de ligante livre, $[X]$, como acontece para a função $\bar{n}$ definida para sistemas onde são formados apenas complexos mononucleares¹⁰⁰. Este comportamento permite verificar a existência de complexos polinucleares ou de somente mononucleares num determinado sistema. Para este fim, basta determinar os valores de $\bar{n}$ ou Z relativos a soluções cuja concentração analítica de ligante varia numa ampla faixa e para pelo menos duas concentrações diferentes do íon metálico. A representação gráfica de valores de $\bar{n}$ ou Z em função de $\log[X]$ fornecerá, então, uma única curva quando, em equilíbrio, existirem somente complexos mononucleares. Entretanto, nos casos em que ocorre formação de complexos polinucleares as curvas de formação, ou seja Z vs. $\log[X]$, não serão coincidentes em função das diversas concentrações analíticas do íon metálico, conforme se verifica na Figura 1.

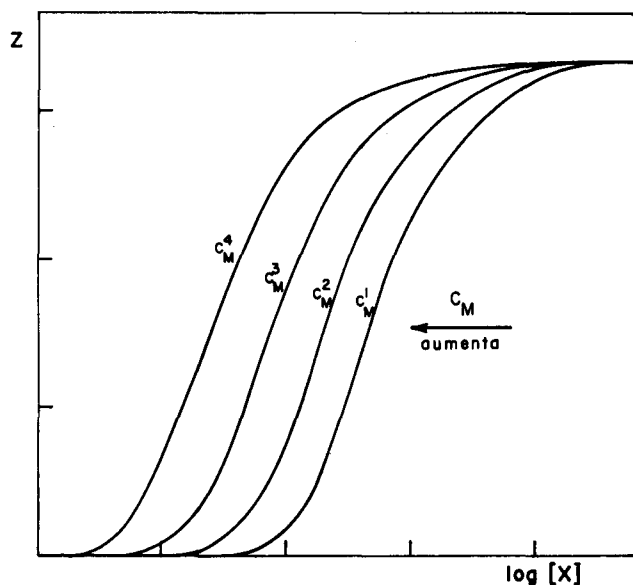


Fig. 1 - Representação genérica do comportamento da função Z (número médio de ligantes) para um sistema com formação de complexos polinucleares.

Para sistemas extremamente favoráveis em que é possível determinar experimentalmente as concentrações de metal, $[M]$, e de ligante, $[X]$, livres, a obtenção das constantes de estabilidade dos complexos em equilíbrio pode, em princípio, ser feita através da equação (8), que pode ser simplificada dividindo todos os termos por $[M]$. Obtem-se, então:

$$Z = \frac{\sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q q \cdot \beta_{pq} \cdot [M]^{p-1} \cdot [X]^q}{1 + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot [M]^{p-1} \cdot [X]^q} \quad (9)$$

Entretanto, as constantes de estabilidade podem ser obtidas de forma mais simples através da função de Fronaeus¹²⁰ que representa o "grau de complexação", ou seja:

$$F_o(X) = \frac{C_M}{[M]}$$

Utilizando, então, a equação (5) e substituindo-se em $F_o(X)$, obtém-se:

$$F_o(X) = \frac{C_M}{[M]} = \frac{C_M}{[M] + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \beta_{pq} \cdot [M]^p \cdot [X]^q} \quad (10)$$

ou

$$F_o(X) = 1 + \sum_{p=1}^P \sum_{q=1}^Q p \cdot \beta_{pq} \cdot [M]^{p-1} \cdot [X]^q \quad (11)$$

Da mesma maneira que a função Z , os valores de $F_o(X)$ são relacionados às constantes de estabilidade através das duas concentrações de equilíbrio, ou seja, do metal e do ligante, comportamento diversos do encontrado para os complexos mononucleares em que $F_o(X)$ é função única da concentração de equilíbrio do ligante.

Os tratamentos da função de Bjerrum, Z , ou da função de Fronaeus, $F_o(X)$, exigem, então, o conhecimento das concentrações de equilíbrio do íon metálico e do ligante, assim como as respectivas concentrações analíticas. Isto pode representar uma dificuldade inicial na obtenção das constantes de formação de complexos polinucleares. Em relação às determinações experimentais observa-se que, via de regra, não é possível obter as duas variáveis, $[M]$ e $[X]$, para um mesmo sistema. Neste caso, uma das concentrações é determinada experimentalmente enquanto a outra pode ser obtida através de métodos gráficos ou métodos mais sofisticados envolvendo o uso de computadores, exigindo, ambos, um grande número de dados experimentais de mais alta precisão¹²¹⁻¹²⁴.

Diversos métodos gráficos para determinação de constantes de estabilidade foram desenvolvidos principalmente na década de 1950. Rossotti e Rossotti¹⁰⁹ apresentam os vários métodos aplicáveis ao estudo de complexos polinucleares. De acordo com os dados experimentais obtidos, muitas aproximações são feitas para primeiramente identificar as

espécies formadas e, a seguir, calcular as constantes de formação.

Como já foi citado anteriormente, o maior desenvolvimento inicial deveu-se aos estudos das reações de hidrólise envolvendo a formação de complexos polinucleares. Nesse sentido, deve-se considerar a importante contribuição dada por Sillén^{34,35} ao desenvolver a hipótese "core + links". Nesses dois trabalhos clássicos, diversos exemplos são analisados em função das possíveis composições dos complexos, assim como dos dados experimentais disponíveis.

As curvas de Z (número médio de ligantes) ou η (definida como $\log C_M/[M]$, portanto igual a $\log F_0(X)$), em função de $\log[X]$ disponíveis para diversas concentrações do íon metálico representadas por $Z(\log[X])_{C_M}$ e $\eta(\log[X])_{C_M}$ respectivamente, apresentam-se frequentemente paralelas numa faixa determinada de ligante. Sillén demonstrou que, se as curvas são exatamente paralelas, os complexos predominantes em solução podem ser escritos na forma de "core + links", $M(X_tM)_n$, ou seja, contendo uma parte fixa (core) e uma unidade que se repete n vezes (links). Nesta formulação, t é um valor constante e não necessariamente inteiro, enquanto que n é um número inteiro e tal que multiplicado por t fornece um número inteiro. De acordo com essa hipótese "core + links", nem todos os complexos M_pX_q podem existir em equilíbrio, mas somente espécies contendo um "core" e um certo número de "links".

Diversos exemplos de aplicação da hipótese "core + links" são encontrados na literatura, tanto para complexos de composição geral como para produtos de hidrólise de íons metálicos^{36,38,88,90,112,125,126}. A beleza desse modelo foi que, quantitativamente, a sua descrição poderia ser feita por somente dois ou três parâmetros e que os complexos poderiam ser considerados como fragmentos de cadeias infinitas como aparecem nas estruturas cristalinas de sais básicos ou hidróxidos. Este modelo, no entanto, não concorda satisfatoriamente com os fatos^{127,128}. Tanto nos estudos de hidrólise como na análise de outros complexos, um número limitado de complexos parece fornecer uma melhor concordância com os dados experimentais do que uma série infinita de complexos. Essa conclusão foi registrada pelo próprio Sillén¹²⁹, autor do modelo: "... um conjunto limitado de complexos core-links tem frequentemente fornecido uma aproximação útil, mas casos com um considerável número de complexos core-links não parece ser tão frequente como eu havia pensado...".

Um método gráfico geral para determinação de constantes de formação foi apresentado por Hedstrom¹²¹. Este baseia-se numa adaptação feita ao método das extrapolações sucessivas das funções $F_n(X)$, desenvolvido por Leden¹³⁰. O método apresenta-se trabalhoso, mas de aplicação geral e não envolve qualquer consideração prévia sobre as espécies formadas, assim como não se baseia em um mecanismo pré-estabelecido. Muitas vezes este método torna-se rápido quando a resolução das constantes de estabilidade é bastante simplificada devido à existência de poucas espécies em equilíbrio^{39,88}. O método permite também a obtenção da concentração de uma das espécies (metal ou ligante) em equilíbrio, quando não se pode determiná-la experimentalmente.

Baseado também no método de Leden, desenvolveu-se neste Instituto um método gráfico para obtenção das constantes de estabilidade de complexos polinucleares¹³¹ e apli-

cou-se ao estudo do sistema $Ni(II)/N_3^-$ com a determinação de espécies mono, bi e trinucleares. Fundamenta-se na obtenção de constantes de equilíbrio aparentes, $\beta_n(ap.)$, para diferentes concentrações analíticas do íon metálico e a partir destas as constantes de estabilidade de complexos mononucleares, β_{mn} , binucleares, β_{bn} , trinucleares, $\beta_{tn}, \dots$

Todos os processos gráficos disponíveis para obtenção de constantes de estabilidade baseiam-se em algumas extrapolações que, em alguns casos, são difíceis de realizar implicando em erro, como já foi ressaltado por diversos autores^{132,98}. Observa-se, então, uma tendência crescente a desenvolver métodos para efetuar o cálculo de constantes de estabilidade com computadores digitais, o que reduz sensivelmente o tempo consumido e elimina também a incidência de erros subjetivos.

Alguns estudos têm sido efetuados, também, com o objetivo de estimar os valores das constantes de equilíbrio de complexos mono e polinucleares. Brown, Sylva e Ellis¹³³, (B.S.E.), desenvolveram uma equação que representa quantitativamente o comportamento hidrolítico da maioria dos cátions na tabela periódica. Essa equação é uma função somente da carga, do raio iônico e da estrutura eletrônica e permite calcular o valor de β_{pq} , ou seja, a constante global de formação da espécie $M_p(OH)_q$. Deve-se, para a aplicação da equação B.S.E., conhecer com exatidão diversos parâmetros como raio iônico efetivo, β_{11} , números quânticos relativos aos elétrons mais afastados, etc. Em vista disto, em alguns casos a equação não é aplicável. No caso dos íons Ni^{2+} , Cr^{3+} e Mn^{3+} , por exemplo, as incertezas nos respectivos raios iônicos levam a valores discrepantes de β_{11} . Dificuldades experimentais como radioatividade, óxido-redução ou hidrólise muito forte que leva à fácil precipitação não permitem também a aplicação adequada da equação B.S.E.. Algumas considerações são também efetuadas em relação às estruturas dos complexos formados, incluindo mudanças de número de coordenação dos íons metálicos, com o exemplo clássico do $Al(III)$. Este íon hidratado apresenta-se hexacoordenado enquanto que ao formar complexos polinucleares tem número de coordenação igual a quatro.

Mais recentemente, Brown e Silva¹³⁴ desenvolveram um conceito que denominaram eletronicidade. Refere-se à "liberdade" dos elétrons de valência em relação à carga nuclear efetiva do átomo ou íon. Um grau maior ou menor de eletronicidade pode ser associado, por exemplo, respectivamente ao caráter mole ou duro dos átomos ou íons considerados. Permite representar quantitativamente a habilidade de um ligante complexar um íon metálico e, além disto, prever as constantes de estabilidade dos complexos formados. Aplica-se a qualquer ligante e a complexos mononucleares, polinucleares ou mistos (com mais de um tipo de ligante). Os conceitos envolvidos são basicamente aqueles considerados no trabalho que se refere aos complexos hidrolíticos¹³³.

Em relação à determinação experimental de constantes de estabilidade, a partir da década de 1960, uma grande variedade de programas de computador foi elaborada, alguns incluindo, também, o tratamento de erros relativos à obtenção das mesmas. Os programas nessa década, envolvendo desde tratamentos não estatísticos até aqueles baseados em técnicas altamente complexas de busca não linear, foram discutidos numa revisão de Rossotti et al.¹³⁵. Mais recentemente, Field e McBryde¹³⁶ analisaram diversos processos numéricos para determinação de constantes de esta-

bilidade a partir de dados obtidos através de medidas de pH. A dissertação de Milcken¹³⁷, apresentada neste Instituto, trata também da aplicação de computadores digitais na determinação de constantes de estabilidade, apresentando uma nova sistemática de cálculo e os respectivos programas utilizados. Neste instituto também, mais recentemente, Tavares¹³⁸ apresentou uma análise crítica sobre os diversos métodos computacionais, assim como vantagens e desvantagens.

Com base no método gráfico de Hedstrom¹²¹ diversas modificações efetuadas levaram à elaboração de programas para uso de computadores¹³⁹⁻¹⁴¹. Permitem a obtenção da concentração de equilíbrio de qualquer espécie que compõe os complexos, a partir de titulações de soluções contendo o ligante (formador de ácido fraco), na presença ou não do íon metálico, e um ácido forte com uma base. As diversas medidas de pH permitem conhecer as concentrações de equilíbrio do ligante e (ou) do íon metálico e, a seguir, as constantes de estabilidade relativas aos complexos em equilíbrio. Deve-se ressaltar também a vantagem de não necessitarem qualquer consideração prévia sobre a complexidade do sistema, mas apresentam a restrição do uso de computadores de grandes velocidade e capacidade de memória, devido ao elevado número de dados experimentais (de alta exatidão) que exigem para minimização dos erros.

Para eliminar algumas dificuldades já citadas, Decock e Sarkar¹⁴² desenvolveram, recentemente, um método que reduz o número de dados experimentais necessários e aumenta a exatidão total. Envolve modificações experimentais e um programa escrito em BASIC para microcomputadores APPLE II, com um algoritmo de busca linear rápida pelo método dos mínimos quadrados. São obtidas medidas de pH através de titulações de soluções do ligante e eletrólito suporte, com e sem a adição de íon metálico, e na presença de excesso de um ácido forte. Os dados experimentais selecionados permitem obter diversos parâmetros como: resposta do eletrodo de vidro, pK_w , constantes de ionização do(s) ligante(s) — pK_a , concentração do íon metálico e do(s) ligante(s) em equilíbrio e, finalmente, as constantes de estabilidade dos complexos. A série de programas elaborada permite o tratamento de pelo menos 40 curvas de titulação de 300 dados experimentais cada e, em teoria, 20 espécies. Deve-se salientar, no entanto, que a minimização dos erros através do cálculo por mínimos quadrados pode levar à exclusão de espécies realmente existentes e (ou) à inclusão de espécies falsas, cabendo então considerar o fator "intuição química" ou bom senso. Os autores fizeram também uma modificação do poderoso programa Superquad¹⁴³ (para computador de grande capacidade de memória) para Fortran 77 e uso em computador do tipo IBM/PC.

E, mais uma vez, deve-se salientar a importante participação de Sillén e colaboradores^{124,144-146} ao elaborar métodos computacionais altamente sofisticados para a obtenção de constantes de estabilidade de complexos polinucleares assim como dos respectivos limites de erro.

Os principais programas para computador, com exceção do Superquad¹⁴³, aplicáveis ao cálculo de constantes de equilíbrio de complexos, tais como Letagrop, Miniquad, Scogs e Squad, foram reunidos numa publicação de Leggett¹⁴⁷. Os programas permitem a análise de dados experimentais obtidos pelas técnicas potenciométricas ou espectrofotométricas, as mais utilizadas para estudos de formação de complexos.

A análise destes trabalhos permite chegar a algumas conclusões. As vantagens apresentadas por esses métodos computacionais, tais como rapidez, precisão e obtenção dos limites de erro inerentes às constantes de estabilidade, dependem de determinadas condições que algumas vezes são de difícil alcance. No tratamento dos dados algumas dificuldades podem então ser encontradas, tornando, em alguns casos, desvantajoso o uso somente de programas computacionais:

- a obtenção de bons resultados exige dados experimentais de alta precisão e adequadamente distribuídos;
- erros sistemáticos não podem ser detectados, tornando-se necessária, então, uma análise gráfica prévia;
- os dados devem ser corretamente nivelados, considerando a distribuição dos erros experimentais, para que cada constante de estabilidade seja determinada na região de predominância da respectiva espécie¹³⁸;
- diferentes constantes de estabilidade podem ser encontradas através de programas diferentes¹³⁶, ou até mesmo com valores ambíguos¹³²;
- finalmente, a resolução de sistemas mais complicados, como aqueles que envolvem a formação de complexos polinucleares, exige programas mais complexos e que, portanto, são de difícil implantação.

A seleção e a implantação de um programa adequado podem exigir um grande consumo de tempo; já que não são tarefas fáceis quando o sistema em estudo apresenta muitas espécies em equilíbrio. Deve-se estar familiarizado e ter acesso a computadores com alta capacidade de programação e memória. A utilização de métodos gráficos, de qualquer maneira conveniente como preliminar à aplicação de métodos computacionais, é então recomendada à determinação de constantes de estabilidade para sistemas de alta complexibilidade como é o caso da formação de complexos polinucleares.

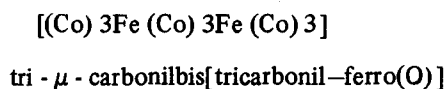
10. NOMENCLATURA DE COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO POLINUCLEARES

Finalmente, o desenvolvimento da química de coordenação exigiu a elaboração e inúmeras alterações da nomenclatura relativa aos diferentes compostos de coordenação mono e polinucleares.

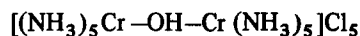
A evolução das formas de nomenclatura desde a época de Werner (1897) até 1966 foi abordada por Fernelius¹⁴⁸ em publicação dedicada ao centenário daquele grande inovador. A formalização das regras de nomenclatura, entretanto, ocorreu somente em 1957 pela IUPAC¹⁴⁹. Essas regras sofreram inovações em 1971, mantendo-se inalteradas até o presente¹⁵⁰.

Em 1975, Fernelius¹⁵¹ publicou as regras gerais para formulação da nomenclatura de compostos polinucleares com diversos exemplos. Ferreira et al.¹⁵² publicaram mais recentemente (1984) uma proposta simplificada sobre nomenclatura de compostos de coordenação, relativa também a compostos polinucleares. A proposta baseia-se nas regras da IUPAC de 1971 e está elaborada na Língua Portuguesa.

O ligante ponte, por exemplo, é identificado com o prefixo μ , di- μ -ou bis (μ -),etc.. Estes ligantes ponte são listados em ordem alfabética e onde o mesmo ligante age como ponte ou não é citado primeiro como ligante ponte. Exemplo:

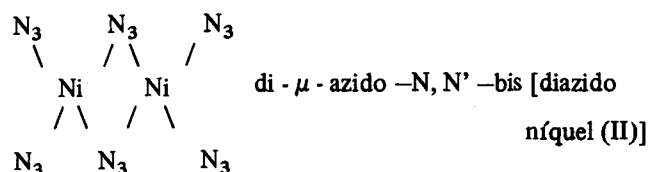
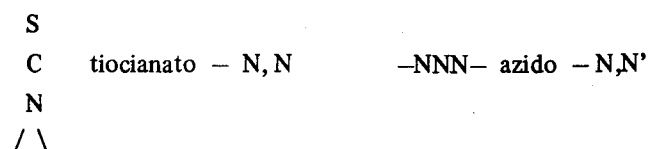
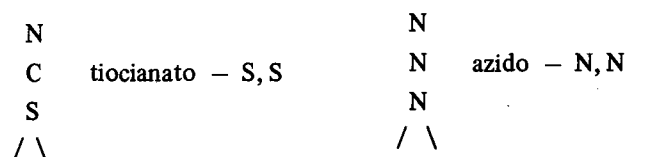


Nos casos de compostos binucleares simétricos pode-se alterar a ordem alfabética para indicar no nome a simetria existente. No exemplo abaixo são dadas as duas formas.

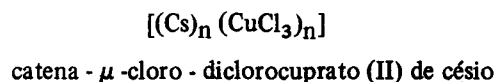


ou
 cloreto de decaamin - μ - hidroxodicroômio (III)
 ou
 cloreto de μ - hidroxobis [pentaamincrômio (III)]

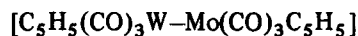
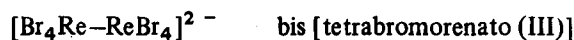
O mesmo ligante pode coordenar-se aos íons metálicos sob diversas formas, o que deve, também, ser indicado no nome. Como exemplo, tem-se:



Para estruturas poliméricas utiliza-se a denominação catena (do latim =cadeia) antes do nome:



E, finalmente, para compostos com ligação direta entre os metais utiliza-se prefixos multiplicativos, para espécies simétricas, ou, quando não há simetria, o grupo que consiste de um dos átomos centrais e seus ligantes é considerado como um ligante do outro átomo central. Como exemplo, tem-se:



tricarbonilciclopentadienil [(tricarbonilciclopentadienil)
 molibdênio] tungstênio

REFERÊNCIAS

- Brosset, C.; *Arkiv Kemi* (1949) 1, 353
- Sheldon, J.C.; *J. Chem. Soc.* (1960) 1007
- Hietanen, S.; Sillén, L.G.; *Arkiv Kemi* (1956) 10, 103
- Jones, M.M.; "Elementary Coordination Chemistry" Prentice Hall Inc., London, p. 215 (1964)
- Lagowski, J.J.; "Modern Inorganic Chemistry" Marcel Dekker Inc., New York, p. 636 (1973)
- Hein, F.; Daniel, W.; *Z. Anorg. Allgem. Chem.* (1937) 234, 155
- Kane, R.; *J. Prakt. Chem.* (1840) 19, 405
- Srtomholm, D.; *Z. Anorg. Chem.* (1913) 84, 208
- Pecsock, R.L.; Sawyer, D.T.; *J. Am. Chem. Soc.* (1956) 78, 5496
- Chaberek, S.; Frost, A.E.; Doran, M.A.; Bicknell, N.J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1959) 11, 184
- Hawkins, C.J.; Perrin, D.D.; *Inorg. Chem.* (1963) 2, 839
- Bohigian, T.A.; Martell, A.E.; *Inorg. Chem.* (1965) 4, 1264
- Zompa, L.J.; Bogucki, R.F.; *J. Am. Chem. Soc.* (1966) 88, 5186
- Chan, S.I.; Kula, R.J.; Sawyer, D.T.; *J. Am. Chem. Soc.* (1964) 86, 377
- Langer, H.G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1964) 26, 767
- Schmid, R.W.; Reilley, C.N.; *J. Am. Chem. Soc.* (1956) 78, 5513
- Schwarzenbach, G.; Ackermann, H.; *Helv. Chim. Acta.* (1948) 31, 1029
- Beck, M.T.; "Chemistry of Complex Equilibria" Van Nostrand C.; London, 285 p. (1970)
- Brown, D.B.; "Mixed-valence Compounds" Proc. Nato Asi, Oxford, Sept. 1979; Reidel, London (1980)
- Buser, H.J.; Schwarzenbach, G.; Petter, W.; Ludi, A.; *Inorg. Chem.* (1977) 16, 2704
- Whitney, J.E.; Davidson, N.; *J. Am. Chem. Soc.* (1947) 69, 2076
- Id., *Ibid.*; (1949) 71, 3809
- McConnel, H.; Davidson, N.; *J. Am. Chem. Soc.* (1950) 72, 3168
- Id., *Ibid.*, (1950) 72, 5557
- Henning, H.; Rehorek, A.; Rehorek, D.; Thomas, Ph.; *Inorg. Chim. Acta.* (1984) 86, 41
- Clark, R.J.H.; *Chem. Soc. Rev.* (1984) 13(3), 219
- Lippard, S.J.; "Progress in Inorganic Chemistry", John Wiley & Sons, New York, Vol. 30 (1983)
- Toma, H.E.; Santos, P.S.; *Can. J. Chem.* (1977) 55, 3549
- Toma, H.E.; Lever, A.B.P.; *Inorg. Chem.* (1986) 25, 176

- ³⁰ Miller, J.S. ed. — "Extended Linear Chain Compounds" Plenum Press, New York, Vol. 3 (1983)
- ³¹ Ginsberg, A.P., Martin, R.L.; Sherwood, R.C.; *Inorg. Chem.* (1968) 7, 932
- ³² Cairns, C.J.; Busch, D.H.; *Coord. Chem. Rev.* (1986) 69, 1
- ³³ Emeléus, H.J.; Anderson, J.S.; "Modern Aspects of Inorganic Chemistry" 3rd. ed., Routledge and Kegan Paul, London, p. 246 (1960)
- ³⁴ Sillén, L.G.; *Acta. Chem. Scand.* (1954) 8, 299
- ³⁵ Id., *Ibid.*, (1954) 8, 318
- ³⁶ Hietanen, S.; Sillén, L.G.; *Acta. Chem. Scand.* (1954) 8, 1607
- ³⁷ Biedermann, G.; Sillén, L.G.; *Acta. Chem. Scand.* (1956) 10, 1011
- ³⁸ Graner, F.; Sillén, L.G.; *Acta. Chem. Scand.* (1947) 1, 631
- ³⁹ Hedstrom, B.; *Arkiv Kemi* (1953) 6, 11
- ⁴⁰ Biedermann, G.; Kilpatrick, M.; Pokras, L.; Sillén, L.G.; *Acta. Chem. Scand.* (1956) 10, 1327
- ⁴¹ Hietanen, S.; Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1954) 8, 1607
- ⁴² Hietanen, S.; *Acta Chem. Scand.* (1954) 8, 1626
- ⁴³ Ahrlund, S.; *Acta Chem. Scand.* (1949) 3, 374
- ⁴⁴ Pant, D.D.; Bist, H.D.; *Ind. J. Pure Appl. Phys.* (1964) 2, 223
- ⁴⁵ Vlcek, A.A.; *Nature* (1963) 197, 786
- ⁴⁶ Johnson, W.L.; Jones, M.M.; *Inorg. Chem.* (1966) 5, 1345
- ⁴⁷ Elving, P.J.; Zemel, B.; *J. Am. Chem. Soc.* (1957) 79, 5855
- ⁴⁸ Banerjee, R.; *Coord. Chem. Rev.* (1985) 68, 145
- ⁴⁹ Jonassen, H.B.; Ramanujam, V.V.; *J. Phys. Chem.* (1959) 63, 411
- ⁵⁰ Lagowski, J.J.; Ref. 5, p. 672
- ⁵¹ Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* (1955) 77, 4481
- ⁵² Libby, W.F.; *Phys. Chem.* (1952) 56, 863
- ⁵³ Jonassen, H.B.; Strickland, G.T.; *J. Am. Chem. Soc.* (1958) 80, 312
- ⁵⁴ Ogard, A.E.; Taube, H.; *J. Am. Chem. Soc.* (1958) 80, 1084
- ⁵⁵ Ball, D.L.; King, E.L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1958) 80, 1091
- ⁵⁶ Baes Jr., C.F.; Mesmer, R.E.; "The Hydrolysis of Cations", John Wiley & Sons, New York (1976) p.3
- ⁵⁷ Bailar, J.C.; ed. — "The Chemistry of the Coordination Compounds", Amer. Chem. Soc. Monograph No 13, cap.12 (C. L. Rollinson) e 14 (H.B. Jonassen e S. Kirschner), 1956
- ⁵⁸ Emeléus, H.J.; Anderson, J.S.; Ref. 33, cap. 5, 7 e 8
- ⁵⁹ Werner, A.; *Ber.* (1907) 40, 2103
- ⁶⁰ Id., *Ibid.*, (1907) 40, 4434
- ⁶¹ Id., *Ibid.*, (1907) 40, 4441
- ⁶² Sillén, L.G.; *Pure Applied Chem.* (1968) 17, 55
- ⁶³ Spitalsky, E.; *Z. Anorg. Chem.* (1907) 54, 265
- ⁶⁴ Sasaki, Y.; *Acta Chem. Scand.* (1962) 16, 719
- ⁶⁵ Illingworth, J.W.; Keggins, J.F.; *J. Chem. Soc.* (1935) 575
- ⁶⁶ Hietanen, S.; Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1959) 13, 533
- ⁶⁷ Werner, A.; *Ber.* (1907) 40, 4605
- ⁶⁸ Holm, R.H.; *Endeavour* (1975) 34, 38
- ⁶⁹ Holm, R.H.; *Chem. Soc. Rev.* (1981) 10, 455
- ⁷⁰ Brown, D.B.; ed.; Ref. 19, 427
- ⁷¹ Wells, A.F.; "Structural Inorganic Chemistry", 3rd. ed. Oxford University Press, London (1962), 1055
- ⁷² Krauss, A.; *Z. Anorg. Chem.* (1928) 169, 273
- ⁷³ Weinland, R.F.; Holtmeir, H.; *Z. Anorg. Chem.* (1929) 173, 49
- ⁷⁴ Wells, A.F.; Ref. 71, 736
- ⁷⁵ Beck, W.; Fehlhammer, W.P.; Pollmann, P.; Tobias, R.S.; *Inorg. Chim. Acta.* (1968) 2, 467
- ⁷⁶ Fehlhammer, W.P.; Beck, W.; Pollmann, P.; *Chem. Ber.* (1969) 102, 3903
- ⁷⁷ Fehlhammer, W.P.; Dahl, L.F.; *J. Am. Chem. Soc.* (1972) 94, 3377
- ⁷⁸ Ziolo, R.F.; Gauchan, A.P.; Dori, Z.; Pierpont, C.G.; Eisenberg, R.; *Inorg. Chem.* (1971) 10, 1289
- ⁷⁹ Gaughan, A.P.; Ziolo, R.F.; Dori, A.; *Inorg. Chem.* (1971) 10, 2776
- ⁸⁰ Nelson, J.; Nelson, S.M.; *J. Chem. Soc. (A)* (1969) 1597
- ⁸¹ Mason, R.; et al.; *Chem. Commun.* (1971) 496
- ⁸² Cable, J.W.; Sheline, R.K.; *Chem. Rev.* (1956) 56, 1
- ⁸³ Bjerrum, N.; *Z. Anorg. Chem.* (1921) 118, 131
- ⁸⁴ Fronaeus, S.; Dissertation, Lund (1948)
- ⁸⁵ Brosset, C.; *Acta Chem. Scand.* (1952) 6, 910
- ⁸⁶ Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H.; *Acta Chem. Scand.* (1956) 10, 957
- ⁸⁷ Kakihana, H.; Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1956) 10, 985
- ⁸⁸ Tobias, R.S.; *Acta Chem. Scand.* (1958) 12, 198
- ⁸⁹ Ingri, N.; Brito, F.; *Acta Chem. Scand.* (1959) 13, 1971
- ⁹⁰ Olin, A.; *Acta Chem. Scand.* (1960) 14, 126
- ⁹¹ Biedermann, G.; Ciavatta, L.; *Acta Chem. Scand.* (1961) 15, 1347
- ⁹² Ingri, N.; *Acta Chem. Scand.* (1962) 16, 439
- ⁹³ Hietanen, S.; Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1968) 22, 265
- ⁹⁴ Gobom, S.; *Acta Chem. Scand.* (1976) A30, 745
- ⁹⁵ Baes, Jr.; C.F.; Mesmer, R.E.; Ref. 56, 483
- ⁹⁶ Ahrlund, S.; "Thermodynamics of the Stepwise Formation of Metal — Ion Complexes in Aqueous Solutions — in Structure and Bonding" — J.D. Dunitz et al. eds., Springer-V., New York, vol.15, p.167 (1973)
- ⁹⁷ Sillén, L.G.; *Recueil* (1956) 75, 705
- ⁹⁸ Gutzl, I.G.R.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, São Paulo (1978)
- ⁹⁹ Peters, M.P.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, São Paulo (1980)
- ¹⁰⁰ Beck, M.T.; Ref. 18, 33
- ¹⁰¹ Bjerrum, J.; *Chem. Rev.* (1950) 46, 381
- ¹⁰² Biedermann, G.; Sillén, L.G.; *Arkiv Kemi* (1952) 5, 425
- ¹⁰³ Ingri, N.; *Acta Chem. Scand.* (1963) 17, 573
- ¹⁰⁴ Ingri, N.; *Acta Chem. Scand.* (1963) 17, 581
- ¹⁰⁵ Dunsmore, H.S.; Hietanen, S.; Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1963) 17, 2644
- ¹⁰⁶ Feng, Q.; Waki, H.; *Polyhedron* (1988) 7, 291
- ¹⁰⁷ Hietanen, S.; Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1959) 13, 1828
- ¹⁰⁸ Burkov, K.A.; Lilic, L.S.; Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1965) 19, 14

- ¹⁰⁹ Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H.; "The Determination of Stability Constants", McGraw-Hill, New York (1961) 425
- ¹¹⁰ Rossotti, H.; "The Study of Ionic Equilibria", Longman London (1978) 193
- ¹¹¹ Jones, M.M.; "Elementary Coordination Chemistry", Prentice Hall Inc., London (1964)
- ¹¹² Sillén, L.G.; *Quart. Rev.* (1959) 13, 146
- ¹¹³ Sillén, L.G.; "Coordination Chemistry" Vol. I – ACS Monograph – A.E. Martell, ed. Van Nostrand, New York (1971) cp.9
- ¹¹⁴ Klausen, K.S.; Langmyhr, F.J.; *Anal. Chim. Acta* (1963) 28, 335
- ¹¹⁵ Klausen, K.S.; *Anal. Chim. Acta* (1969) 44, 377
- ¹¹⁶ Budesinsky, B.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1969) 31, 1345
- ¹¹⁷ Garcia, D.V.G.; Ramirez, A.A.; Ceba, M.R.; *Talanta* (1979) 26, 215
- ¹¹⁸ Ferri, D.; Grenthe, I.; Salvatore, F.; *Acta Chem. Scand.* (1981) A 35, 165
- ¹¹⁹ Ohlman, L.; Sjöberg, S.; *Acta Chem. Scand.* (1981) A 35, 201
- ¹²⁰ Fronaues, S.; *Acta Chem. Scand.* (1950) 4, 72
- ¹²¹ Hedstrom, B.; *Acta Chem. Scand.* (1955) 9, 613
- ¹²² Sillén, L. G.; *Acta Chem. Scand.* (1961) 15, 1981
- ¹²³ Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H.; Ref. 109, 347
- ¹²⁴ Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* 1962) 16, 159
- ¹²⁵ Sasaki, Y.; Lindqvist, I.; e Sillén, L.G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1959) 9, 93
- ¹²⁶ Sasaki, Y.; Sillén, L.G.; *Arkiv Kemi* (1968) 29, 253
- ¹²⁷ Poucke, L.C.; Herman, M.A.; *Anal. Chim. Acta.* (1968) 41, 1
- ¹²⁸ Poucke, L.C.; Herman, M.A.; Eeckhaut, Z.; *Anal. Chim. Acta.* (1968) 40, 55
- ¹²⁹ Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1962) 16, 1051
- ¹³⁰ Leden, I.; *Z. Phys. Chem.* (1941) A 188, 160
- ¹³¹ Suárez, M.E.V.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP, São Paulo (1983)
- ¹³² Bond, A.M.; *Coord. Chem. Rev.* (1971) 6, 377
- ¹³³ Brown, P.L.; Sylva, R.N.; Ellis, J. *Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 723
- ¹³⁴ Brown, P.L.; Sylva, R.N.; *J. Chem. Research (M)*, (1987) 110
- ¹³⁵ Rossotti, F.J.C.; Rossotti, H.; Whewell, R.J.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1971) 33, 2051
- ¹³⁶ Field, T.B.; McBryde, W.A.E.; *Can. J. Chem.* (1978) 56, 1202
- ¹³⁷ Milcken, N.C.; Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, USP, São Paulo (1977)
- ¹³⁸ Tavares, R.G.; Tese de Doutorado, Instituto de Química, USP São Paulo (1981)
- ¹³⁹ Sarkar, B.; Kruck, T.P.A.; *Can. J. Chem.* (1973) 51, 3541
- ¹⁴⁰ Avdeef, A.; Raymond, K.N.; *Inorg. Chem.* (1979) 18, 1605
- ¹⁴¹ Avdeef, A.; Kearney, D.L.; *J. Am. Chem. Soc.* (1982) 104, 7212
- ¹⁴² Decock, P.; Sarkar, B.; *Can. J. Chem.* (1987) 65, 2798
- ¹⁴³ Gans, P.; Sabatini, A.; Vacca, A.; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1985) 1195
- ¹⁴⁴ Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand* (1962) 16, 3
- ¹⁴⁵ Sillén, L.G.; *Acta Chem. Scand.* (1964) 18, 1085
- ¹⁴⁶ Ingri, N.; Sillén, L.G.; *Arkiv Kemi* (1964) 2397
- ¹⁴⁷ Leggett, D.J. (ed) – "Computational Methods for the Determination of Formation Constants", Plenum Press, New York (1985)
- ¹⁴⁸ Fernelius, W.C.; "Werner Centennial", Adv. Chem. Series R.F. Gould Ed., V. 62, Cap. 11, p. 147 (1967)
- ¹⁴⁹ "Nomenclature of Inorganic Chemistry", IUPAC, Butterworths Sc. Publ., London, p.75 (1959)
- ¹⁵⁰ "Nomenclature of Inorganic Chemistry", IUPAC, Pure and Applied Chem., (1971) 28,1
- ¹⁵¹ Fernelius, W.C.; Loening, K.; Adams, R.M.; *J. Chem. Ed.* (1975) 52, 793
- ¹⁵² Ferreira, A.M.C., Toma, H.E.; Massabni, A.C. ; *Química Nova* (1984) 7, 9.