

## TITULAÇÕES POTENCIOMÉTRICAS DE COMPOSTOS PIRAZÓLICOS EM MEIO DE ÁCIDO ACÉTICO GLACIAL

J. O. TOGNOLLI \*  
M. DE MORAES \*\*  
M. MOLINA \*\*\*  
C. MELIOS \*\*\*\*

EQ/36

TOGNOLLI, J. O.; MORAES, M. DE; MOLINA, M.; MELIOS, C. Titulações potenciométricas de compostos pirazólicos em meio de ácido acético glacial. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 4: 33-7, 1979.

RESUMO: Foram estudadas as condições em que os compostos pirazol (Pz), 3-5-dimetilpirazol (DMP) e 1-Fenil-3,5-dimetilpirazol (FDMP), podem ser titulados potenciométricamente com ácido perclórico, em ácido acético anidro. Dos três compostos, apenas o Pz revelou ser base tão fraca que sua titulação não é possível sem a adição de acetato mercúrio ao meio.

UNTERMOS: Titulações Potenciométricas; Derivados Pirazólicos; ácido acético glacial; acetato de mercúrio (II); ácido perclórico.

### INTRODUÇÃO

A técnica de titulação de bases fracas em meio de ácido acético (AcOH) anidro é conhecida de longa data<sup>(1, 2)</sup>. Bases muito fracas em solução aquosa podem, em geral, ser tituladas diretamente com ácido perclórico nesse solvente, tanto por via potenciométrica como através do uso de indicadores. Certos compostos, porém, possuem um caráter básico tão extremamente baixo que, mesmo em ácido acético anidro, não apresentam salto de potencial apreciável quando titulados da forma acima indicada.

Em 1952, PIFER e WOLLISH<sup>(2)</sup>

empregaram acetato mercúrico [Hg(AcO)<sub>2</sub>] para a titulação direta de cloridratos de bases orgânicas em ácido acético anidro, processo que envolve a formação de cloreto mercúrico, pouco dissociado, e íons acetato tituláveis com ácido perclórico. Recentemente, MASCELLANI e CASALINI<sup>(3)</sup> observaram que a adição de Hg(AcO)<sub>2</sub> a soluções de bases muito fracas em AcOH anidro possibilitava a obtenção de curvas de titulação cujo salto de potencial era suficientemente grande para permitir a detecção nítida do ponto final da titulação. O mecanismo proposto por esses autores para explicar esse comportamento foi o seguinte:

- \* Professor Assistente junto ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP.  
\*\* Bolsista da FAPESP.  
\*\*\* Professor Titular junto ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP.  
\*\*\*\* Professor Assistente Doutor junto ao Departamento de Química Analítica do Instituto de Química da UNESP.



onde B representa a base fraca.

No presente trabalho estuda-se o comportamento dos compostos: Pirazol (Pz), 3,5-dimetilpirazol (DMP) e 1-fenil-3,5-dimetilpirazol (FDMP), quando titulados com HClO<sub>4</sub> em AcOH anidro, na ausência e na presença de Hg(AcO)<sub>2</sub>.

#### PARTE EXPERIMENTAL

Todos os reagentes utilizados no presente trabalho foram de pureza analítica. O material volumétrico empregado foi de classe A.

O biftalato de potássio, usado como padrão primário para a titulação das soluções de ácido perclórico, foi seco em estufa a 110-120°C durante duas horas.

O NaClO<sub>4</sub> foi obtido conforme anteriormente descrito<sup>(4)</sup>.

Salvo menção em contrário, o solvente empregado para todas as soluções foi ácido acético anidro.

O Pz ("Eastman") foi empregado conforme adquirido no comércio (P.F. = 65,2 - 66,1°C).

O DMP foi sintetizado pela reação de sulfato de hidrazina, em meio básico (NaOH 10%) com acetilacetona, a 15°C, extração do produto com éter etílico e secagem da fase etérea com carbonato de potássio anidro<sup>(5)</sup>.

Dois tipos de produtos sólidos foram obtidos, empregando procedimentos distintos:

- a) Filtração da solução etérea, seguida de evaporação espontânea do solvente. Obteve-se um sólido amarelado de P.F. = 101,7 - 105,7°C.

- b) O dessecante residual da filtração anterior foi lavado várias vezes com éter anidro e, após evaporação espontânea da solução obtida, obteve-se um sólido cristalino incolor de P.F. = 106,0 - 106,9°C.

Valores registrados na literatura para o ponto de fusão do DMP variam de 107-108°C<sup>(5)</sup> a 106-107°C<sup>(6)</sup>. Para as experiências realizadas no presente trabalho usou-se o produto descrito no item b) acima.

O FDMP foi obtido e purificado segundo procedimento descrito anteriormente<sup>(7)</sup>.

As soluções das bases foram preparadas por pesagem direta do composto, considerado como de pureza 100%.

As soluções de HClO<sub>4</sub> foram preparadas mediante dissolução de suficiente quantidade de ácido (aproximadamente 70%) em AcOH anidro e posterior transformação da água (aprox. 30%) por adição de anidrido acético em ligeiro excesso.

As determinações de ponto de fusão foram realizadas mediante o emprego de aparelho "Mettler", mod. SP-2.

As medidas potenciométricas foram efetuadas através de pHmetro "Metrohm", mod. E512, munido de eletrodo de vidro "Metrohm", mod. EA 109 e de eletrodo de calomelano saturado "Corning", mod. 476001. A superfície do eletrodo de vidro foi condicionada por imersão prolongada em AcOH anidro (3-4 dias).

A cela potenciométrica utilizada para as titulações foi do tipo:

Eletrodo de vidro	Solução de medida	Ponte Salina	Eletrodo de calomelano
-------------------	-------------------	--------------	------------------------

A ponte salina, cuja finalidade é evitar a contaminação da solução de medida com íons Cl<sup>-</sup> provenientes do

#### RESULTADOS E DISCUSSÃO

Para cada uma das bases analisadas foram utilizados dois procedimentos de titulações:

- A) 10,00 ml de solução de base 0,0500M + 10,00 ml de AcOH anidro. Titulação com HClO<sub>4</sub> 0,0985M.
- B) 10,00 ml de solução de base 0,0500M + 10,00 ml de Hg(AcO)<sub>2</sub> 0,25M. Titulação com HClO<sub>4</sub> 0,0985M.

Para o Pz, excepcionalmente, o procedimento A) foi realizado titulando-se 10,00 ml do HClO<sub>4</sub> 0,0985M com a solução da base 0,0500M.

No decorrer das titulações, observou-se a formação dum fino precipitado branco, provavelmente constituído pelo composto HgB<sub>2</sub>(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>. Contudo, esse fato não parece ter influído nos resultados finais.

Os dados referentes às titulações das bases estudadas encontram-se nas figuras 1, 2 e 3 e na Tabela I.

Como pode ser constatado, dos três compostos estudados, o Pz é o que revela uma basicidade menor em AcOH, a ponto de ser imprescindível a adição de Hg(AcO)<sub>2</sub>. A curva A da titulação do DMP (fig. 2) apresenta uma pronunciada irregularidade antes do ponto de equivalência. Essa irregularidade diminui quando a titulação é realizada na pre-

eletrodo de referência, estava constituída por uma solução de NaClO<sub>4</sub> aprox. 0,2M em acetonitrila-AcOH anidro 50% (v/v)<sup>(8)</sup>.

As determinações do ponto final das titulações potenciométricas foram efetuadas mediante a aplicação do método de GRAN<sup>(9, 10)</sup>.

sença de Hg(AcO)<sub>2</sub> (curva B). Aparentemente, porém, essa diminuição não parece favorecer a localização do ponto de inflexão da curva. Apesar de existir uma significativa diferença entre o salto de potencial das duas curvas, a comparação dos resultados de pureza obtidos com os procedimentos A e B, aliada aos fatos acima relatados, parece indicar que o uso de Hg(AcO)<sub>2</sub> não é indispensável na titulação do composto em questão.

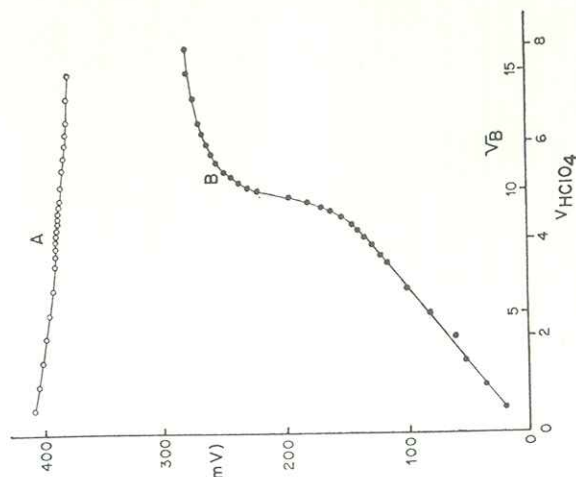


FIGURA 1. Curvas de titulação do Pz com HClO<sub>4</sub>, em ácido acético anidro. A - sem Hg(AcO)<sub>2</sub>; B - com Hg(AcO)<sub>2</sub>.

TABELA I — Análise dos Compostos através de Titulação em Meio de Ácido Acético Glacial

Composto	Salto de E* (mV.)		Vol. de equivalência (ml.)		Pureza do composto (%)	
	A	B	A	B	A	B
Pz	13	122	—	4,90	—	98,0
DMP	78	125	5,06	5,08	99,7	100,0
FDMP	202	203	5,05	4,95	99,5	99,0

\* O salto de potencial nas curvas de titulação foi determinado pelo método das tangentes.

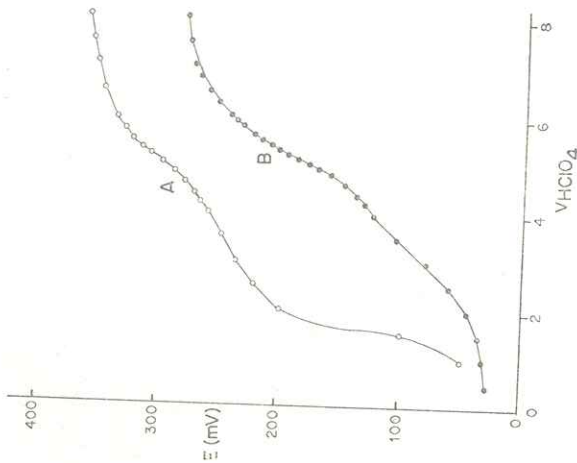


FIGURA 2. Curvas de titulação do DMP com  $\text{HClO}_4$  em ácido acético anidro. A - sem  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ ; B - com  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ .

No caso do FDMP, a análise das curvas A e B da figura 3 e dos resultados contidos na Tabela I sugere que o  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$  não exerce influência apreciável na titulação dessa base, motivo pelo qual seu uso é absolutamente dispensável.

Finalmente, a comparação dos dados relativos aos saltos de potencial das curvas correspondentes ao procedimento A, para os três compostos estudados, parece indicar a seguinte ordem de basicidade frente ao  $\text{HClO}_4$ :  $\text{FDMP} > \text{DMP} > \text{Pz}$ . Essa ordem, porém, não

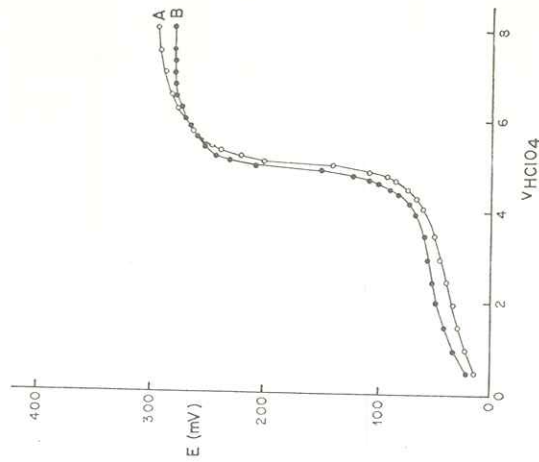


FIGURA 3. Curvas de titulação do FDMP com  $\text{HClO}_4$  em ácido acético anidro. A - sem  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ ; B - com  $\text{Hg}(\text{AcO})_2$ .

corresponde à realidade já que, segundo a teoria de Brönsted, seria indispensável, para ser estabelecida, a utilização dum solvente aprótico. Num solvente próton-ativo, como é o caso do  $\text{AcOH}$ , a base é inicialmente neutralizada pelo solvente, segundo as reações:



Um dos autores (M. de M.) agradece à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de uma Bolsa (proc. quim. 78/0038) que proporcionou-lhe a oportunidade de participar do trabalho aqui descrito.

### AGRADECIMENTO

EQ/36

TOGNOLLI, J. O.; MORAES, M. DE; MOLINA, M.; MELIOS, C. Potentiometric titrations of pyrazole and pyrazole-derived substances in anhydrous acetic acid. *Ecl. Quím.*, São Paulo, 4: 33-7, 1979.

SUMMARY: The conditions in which pyrazole, 3,5-dimethylpyrazole and 1-phenyl-3,5-dimethylpyrazole can be potentiometrically titrated with perchloric acid in anhydrous acetic acid have been investigated and established. Pyrazole behaved as a very weak base in the named medium and its titration was made feasible only after the addition of mercury(II) acetate to the starting solution.

UNITERMS: Potentiometric Titrations; Pyrazole-Derived substances; Anhydrous acetic acid; Mercury (II) Acetate; Perchloric Acid.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. KUCHARSKY and L. SAFARIK — "Titrations in Non-Aqueous Solvents", Elsevier, Amsterdam, 1965.
2. C. W. PIFER and E. G. WOLLISH — *Anal. Chem.*, **24**, 300 (1952).
3. G. MASCELANI and C. CASALINI — *Anal. Chem.*, **47**, 2468 (1975).
4. M. MOLINA; C. MELIOS e S. T. VIANI — *Eclét. Quím.*, **1**, 129 (1976).
5. R. H. WILEY and P. E. HEXNER — *Org. Synth.*, Coll., Vol. IV, 1962, p. 351.
6. K. TAKASAKY; M. KANEKE; T. FUJII and H. KOBAYASHI — *Nippon Yakur Zasshi*, **69**, 977 (1973).
7. M. MOLINA; C. MELIOS e H. YAMANAKA — *Eclét. Quím.*, **2**, 113 (1977).
8. W. J. PEARD and R. T. PFLAUM — *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1593 (1958).
9. G. GRAN — *Analyst*, **77**, 661 (1952).
10. F. J. C. ROSSOTTI and H. ROSSOTTI — *J. Chem. Ed.*, **42**, 375 (1965).

Recebido para publicação em 05/02/79.