

CÉSAR A. NUNES VIANA  
M. MADALENA HUMANES  
MANUEL R. NUNES\*

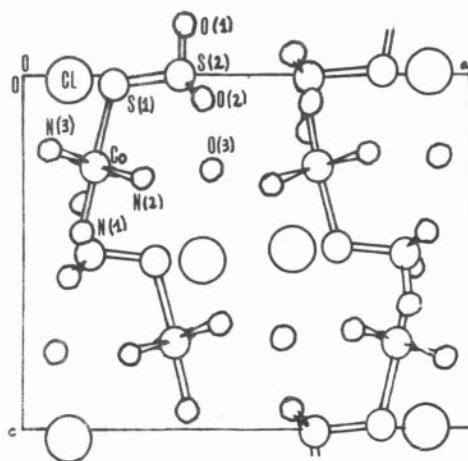
Centro de Electroquímica e Cinética das Universidades  
de Lisboa (I. N. I. C.)  
Linha de Acção 5  
Faculdade de Ciências  
Lisboa 2  
PORTUGAL

## EFEITOS CATALÍTICOS DE IÕES METÁLICOS SOBRE AS HIDRÓLISES ÁCIDA E BÁSICA DO IÃO TIO-SULFA- TOPENTAMINACOBALTO (III)

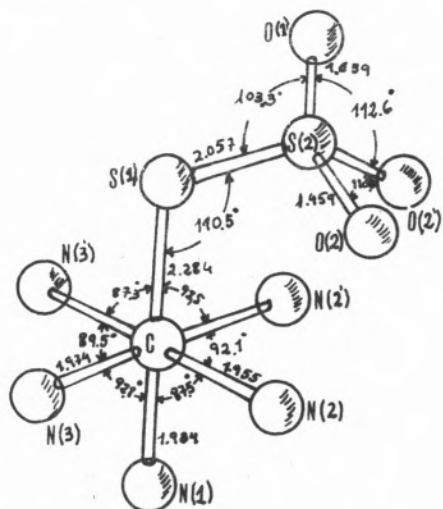
### CATALYTIC EFFECTS OF METAL IONS ON THE ACID AND BASIC HYDROLYSIS OF THE THIO-SULPHATEPENTAMMI- NECOBALT (III)

#### 1. INTRODUÇÃO

Em trabalhos recentes mostrámos que a reacção de aquatação do ião complexo tio-sulfatopentaminacobalto (III) não segue um mecanismo de substituição do ligando tio-sulfato análogo ao de outros compostos deste tipo quer o meio seja ácido, moderadamente ácido, ou básico (1, 2). Em qualquer dos casos, a entrada de água ou de oxidriliões na esfera de coordenação do ião Co (III), por substituição do ião  $S_2O_3^{2-}$ , é, praticamente, impossível de se observar. Tal fenómeno é, por certo, consequência de a ligação do grupo  $S_2O_3^{2-}$  ao átomo de cobalto se fazer por um dos átomos de enxofre, como parece ser demonstrado por estudos de difracção de raios X relativos a este composto complexo (3) cujos resultados levam a concluir, como muito provável, a seguinte estrutura (fig. 1):



a) Projecção da estrutura no plano (010), do cloreto de tio-sulfato-pentaminacobalto (III)



b) Visão espacial do catião  $Co(NH_3)_5S_2O_3^+$

Fig. 1

\* Endereço actual: Centro de Química-Física e Radioquímica (I.N.I.C.) - Linha de Acção 2 - Faculdade de Ciências - Lisboa 2 - Portugal.

Em meios ácidos e básicos, há evidência de destruição do complexo com formação, respectivamente, de sulfureto de hidrogénio e de uma mistura de sulfuretos de cobalto (1). Por espectrofotometria do infravermelho, o composto em estudo apresenta dois máximos de absorção muito nítidos nas zonas de  $451\text{ cm}^{-1}$  e  $424\text{ cm}^{-1}$ , o que é característico da ligação Co-S-S, quando  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  pertence à esfera de coordenação do cobalto (4,5) (fig.2).

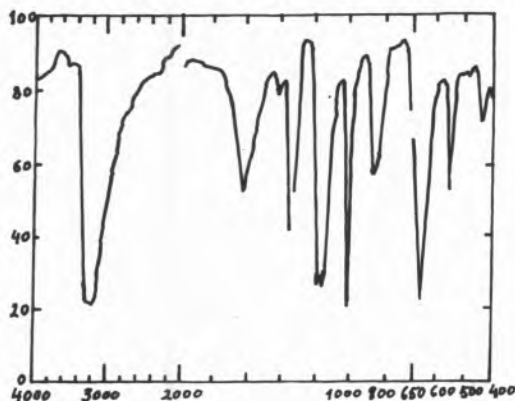
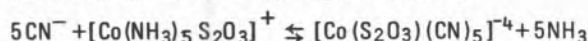


Fig. 2

Espectro de absorção infravermelho do  $\text{Co}(\text{S}_2\text{O}_3)(\text{NH}_3)_5\text{Cl}$  em brometo de potássio.

Outros tipos de trabalhos parecem confirmar a grande estabilidade da ligação Co-S- $\text{SO}_3$ . É o caso da reacção a quente deste ião complexo com cianetos alcalinos que decorre segundo o esquema:



onde se observa a substituição preferencial de amoníaco por cianetão (5). Deve ainda notar-se que a variação de condutibilidade eléctrica, com o tempo das soluções destes dois iões complexos, a  $25^\circ\text{C}$ , é constante no caso do cianetocomplexo e varia, muito ligeiramente, quando a solução é de aminocomplexo, o que parece ser consequência da força de ligação Co-S.

A grande estabilidade desta ligação levou a esperar que o ligando tio-sulfato tivesse forte poder estabilizante sobre a molécula do amoníaco em posição trans relativamente a ele. Tal parece observar-se na reacção hidrolítica de  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(\text{S}_2\text{O}_3)]^+$ , em meios moderadamente ácidos (pH inicial 3 a 5,5) onde se deve dar a substituição de uma molécula de amoníaco por outra de água (ou de  $\text{OH}^-$ ), depois de forte absorção protónica, situando-se, sempre, o pH final entre 8,4 e 8,9, certamente consequência da formação do tampão  $\text{NH}_3-\text{NH}_4^+$  (2). No entanto, na reacção do nitrato de sódio com aquele complexo parece obter-se, preferencialmente,  $[\text{Co}(\text{NO}_2)_3(\text{NH}_3)_3]$  como produto da reacção (5), o que poderá resultar dum mecanismo reacçãoal específico quando intervém o ião nítrito.

Neste trabalho, tendo em conta a grande estabilidade de ligação Co-S- $\text{SO}_3$  e com o objectivo de se conseguir a reacção de aquatação, do composto em estudo, por substituição do ligando tio-sulfato, utiliza-se como agente catalisador da reacção, o argénio que produz sulfuretos muito mais insolúveis do que qualquer dos sulfuretos de cobalto,  $\text{CoS}$  e  $\text{CoS}_2$ . De acordo com os valores tabelados, estes produtos de solubilidade são os seguintes:

$$P_{\text{Ag}_2\text{S}} 1,6 \times 10^{-49} \quad ; \quad P_{\text{CoS}} 3 \times 10^{-26} \quad (6)$$

## 2. EXPERIMENTAL

Tanto o ião tio-sulfatopentaminacobalto (III) como os iões catalisadores foram usados na forma de perclorato visto que o perclorato, sendo muito pouco básico, dificilmente competiria com outros ligandos para entrar na esfera de coordenação do cobalto (III).

O ião complexo começou por ser preparado na forma de cloreto de acordo com o método de RAY (7). Este composto, depois de recristalizado, era dissolvido em água e posto em equilíbrio com resina Dowex 50W na forma  $\text{Na}^+$ . Agitava-se então o sistema, durante 5 minutos, ao fim dos quais a fixação do catião era, praticamente, completa. Por filtração, separava-se, em seguida a resina, tendo o cuidado de a lavar com água destilada. A eluição do complexo era feita com uma solução 1M de perclorato de sódio. Não se utilizou ácido perclórico pois já, anteriormente, se tinha verificado que o complexo era instável em meio fortemente ácido.

A preparação do perclorato de prata foi feita de forma idêntica, sendo a solução obtida titulada potenciometricamente com cloretião.

As experiências foram realizadas a  $25^\circ\text{C}$  e  $0^\circ\text{C}$ . A solução inicial do complexo foi diluída em perclorato de sódio 1M até à concentração  $5 \times 10^{-3}\text{ M}$ .

A adição de perclorato de prata foi feita de modo que o ião  $\text{Ag}^+$  ficasse numa concentração 5 vezes superior à do complexo.

A precisão da temperatura foi, sempre, superior a  $0,05^\circ\text{C}$  e as medidas espectrofotométricas foram realizadas num espectrofotómetro Pye-Unican SP 1700 dotado de registador, sendo as células de sílica.

## 3. RESULTADOS E CONCLUSÕES

Nas figuras 3 e 4 apresentam-se as curvas de absorção obtidas ao fim de várias horas de reacção de hidrólise do ião tio-sulfatopentaminacobalto (III). Em nenhuma delas se observa o aparecimento dum máximo a  $498\text{ nm}$  característico do aquo-complexo.

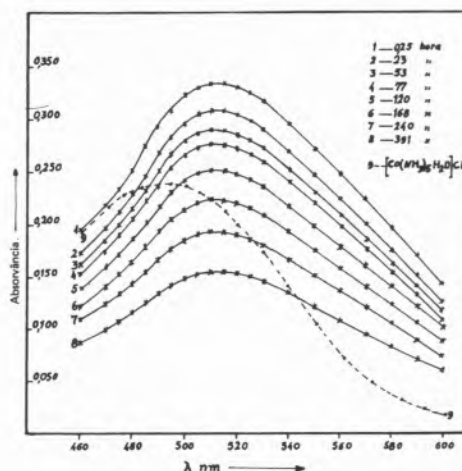


Fig. 3

Variação da conc. do complexo  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}$  com o tempo; meio ácido pH = 2,20.

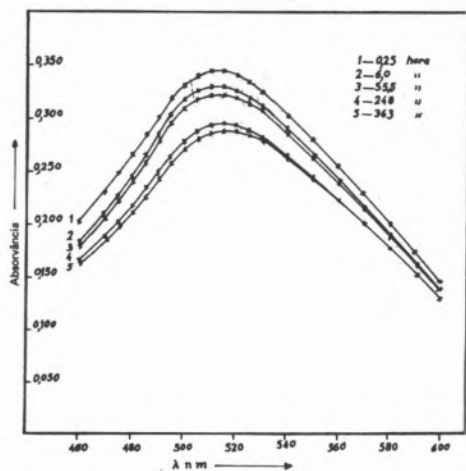


Fig. 4

Varição da conc. do complexo  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3\text{Cl}$  com o tempo; meio tampão pH = 5,80.

Na figura 5, no espectro correspondente à reação catalisada por argentião, observa-se que o máximo de absorção inicial a 512 nm característico do tio-sulfato complexo, cuja concentração inicial era  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , vai desaparecendo, sendo substituído por outro máximo a 498 nm característico do aquocomplexo, o que é demonstrado com o espectro B, na mesma figura, obtido a partir de uma solução  $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ , do ião aquopentaminacobalto (III).

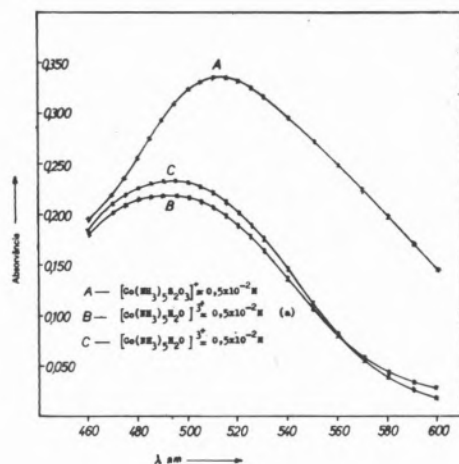


Fig. 5

(a) Obtido a partir da hidrólise da solução A

Na figura 6 apresentam-se os espectros mais completos, antes e depois da reação, apresentando o espectro final dois máximos característicos do aquocomplexo.

A  $25^\circ \text{C}$  não foi possível seguir o desenvolvimento da reação em função do tempo por via espectrofotométrica, uma vez que, depois da centrifugação, a reação estava praticamente completa. No sentido de interpretar o mecanismo reacional por forma a seguir mais de perto a evolução espectral, realizaram-se experiências a  $0^\circ \text{C}$ . Sob estas condições, após a adição de perclorato de prata

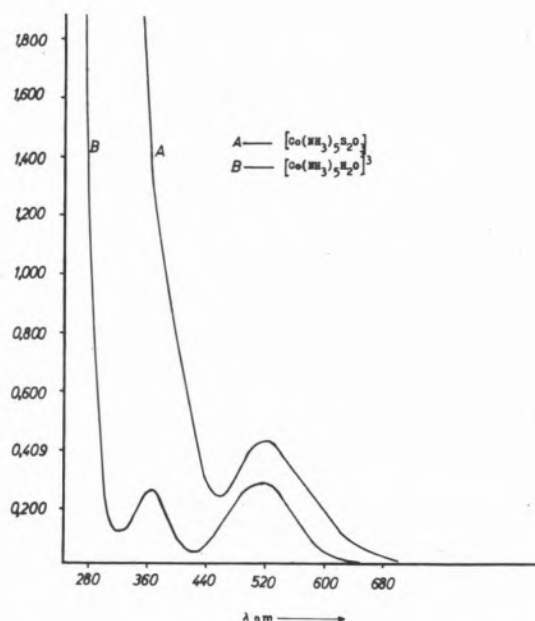


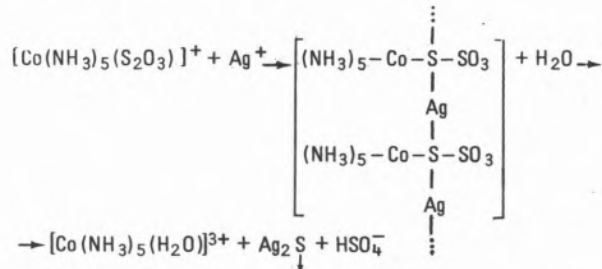
Fig. 6

Hidrólise do tio-sulfatopentaminacobalto (III) catalisada pelo argentião.

observava-se a formação de um precipitado esbranquiçado que se depositava no seio de um líquido incolor. Passado pouco tempo o precipitado ia escurecendo e o líquido ia-se tornando róseo, mais intensamente junto do precipitado. A análise espectrofotométrica deste líquido mostrou que se tratava de uma solução aquocomplexo.

Esta experiência parece demonstrar a formação de um intermediário insolúvel do qual se vai libertando aquocomplexo e sulfureto de prata, que foi identificado por análise.

Admitimos como mecanismo provável o seguinte:



Além do que se explica acima, esta interpretação parece, ainda ser justificada pelos seguintes argumentos:

i - O pH final é cerca de 1, o que é compatível com a formação de ácido sulfúrico, sendo a sua existência demonstrada por a solução precipitar com cloreto de bário, mantendo-se o precipitado quando se adiciona ácido clorídrico até se obterem concentrações superiores a 6M neste reagente.

ii - A estrutura proposta para o composto intermediário é compatível com o tipo de complexos que o argentião forma com o tio-sulfatado (8). Por outro lado, a libertação de trióxido de enxofre é facilitada tendo em conta que a ligação S-S se encontra um pouco mais estirada na esfera de coordenação do cobalto (III) em relação ao comprimento da mesma ligação no tio-sulfatado livre (11); por

outro lado, aquele estiramento deve, ainda, ser fortemente ampliado por efeito polarizante do íon  $\text{Ag}^+$  sobre a ligação, enfraquecendo-a.

iii – A justificar ainda mais a existência do intermediário insolúvel, é de notar que o pH só baixa, nitidamente, quando o precipitado enegrece, isto é, só depois de se formar sulfureto de prata.

No nosso laboratório estão em curso experiências com outros íões catalisadores e, também, com outros ligandos.

#### BIBLIOGRAFIA

1. C. A. NUNES VIANA, M. MADALENA HUMANES e MANUEL R. NUNES, «pH Effects on the Kinetics and Mechanisms of the Hydrolysis of Thiosulphatepentaminecobalt (III) Chloride», XVII International Conference on Coordination Chemistry», Hamburgo (1976).
2. C. A. NUNES VIANA, M. MADALENA HUMANES e M. MANUELA FAÍSCA, em publicação.
3. S. BAGGIO, J. Chem. Soc. (A), 2384 (1970).
4. PETERS, FRAZER, J. Am. Chem. Soc. 67, 2758 (1965).
5. A. V. BABAEVA, I. B. BARANOVSKII: Yu. Ya. KHARITONOV; Russ. J. Inorg. Chem., 8, 307 (1963).
6. «Handbook of Chemistry and Physics», Weast, C. R. C. Press, Cleveland, 56th ed., (1975–1976).

7. P. R. RAY, J. Indian Chem. Soc. 4, 71 (1927).

8. A. G. MASSEY, N. R. THOMPSON; B. F. G. JOHNSON, E. R. DAVIS, «The Chemistry of Copper Silver and Gold» Vol. 17, Pergamon Press, London (1973).

#### ABSTRACT

*Different authors have studied the hydrolysis of thio-sulphatepentamminecobalt (III) ion, and the mechanistic conclusions are often very different. According to results obtained in our laboratory, such reactions occurs not following an analogous substitutions mechanism as other complex ions of the type  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]^{n+}$ . In these cases, one of the ions  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  or  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{OH}]^{2+}$  is formed as final product which is depending on the medium be acid or basic. Such complexes are never formed as a result of the hydrolytic reaction of  $\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{S}_2\text{O}_3$  because the  $\text{Co-S}_2\text{O}_3$  bond is very strong on account of the thio-sulphate group be predominantly bonded to cobaltum atom through a sulphur atom instead of an oxygen atom, as often is said. The final products are so:  $\text{CoS}$  and/or  $\text{CoS}_2$  in a basic medium and  $\text{H}_2\text{S}$  in a quite strong acid medium.*

*In this work, having in account the much higher solubility product of  $\text{Ag}_2\text{S}$  and other sulphides, silver ion and other metal ions are used as catalyst in that hydrolysis and  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}]^{3+}$  is obtained as reaction product.*

*Mainly spectrophotometric and radiometric techniques were used to follow the reactions using also conductimetry and pH measurements to give some complementary informations.*