

SULFITOS DUPLOS CONTENDO COBRE (I) E UM METAL DE TRANSIÇÃO M(II) TIPO $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M(II) = Cu(II), Fe(II), Mn(II) E Cd(II)]: PREPARAÇÃO E SELETIVIDADE NA INCORPORAÇÃO DE M(II)

Luciana Almeida Silva, Suzimone de Jesus Correa, Claudia Rocha Martins e Jailson B. de Andrade
Instituto de Química - UFBA - Campus de Ondina - 40170-290 - Salvador - BA

Recebido em 5/2/97; aceito em 26/6/97

DOUBLE SULFITE CONTAINING COPPER (I) AND A METAL TRANSITION M(II) LIKE $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [M(II) = Cu(II), Fe(II), Mn(II) and Cd(II)]: SYNTHESIS AND SELECTIVITY IN M(II) INCORPORATION. The metal-catalyzed autooxidation of S(IV) has been studied for more than a century without a consensus being obtained as to reaction rates, rate laws or mechanisms. The main objective in this work was to explore the reaction between Cu(II) and SO_2 in the presence of M(II), paying special attention to the formation of double sulfites like $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The two principal aspects studied were: i) a new way to prepare double sulfites with high purity degree and the selectivity in the M(II) incorporation during the salt formation.

Keywords: Chevrel's salt; sulfite; S(IV) autooxidation.

INTRODUÇÃO

A autooxidação do S(IV) catalisada por metais tem sido estudada por mais de um século sem que exista um consenso sobre as velocidades de reação e seus mecanismos. Nos últimos 20 anos tem crescido o interesse no estudo das reações entre S(IV) e metais de transição em fase aquosa, pois a oxidação do SO_2 em fase líquida é uma das principais rotas no ciclo bioquímico do enxofre e da produção de acidez para a atmosfera. Neste sentido, os sulfitos duplos contendo o íon Cu(I) e metais de transição *d* podem ser utilizados como compostos modelos para o entendimento de reações envolvendo o S(IV).

O primeiro sulfito duplo envolvendo metal de transição foi preparado por Chevrel em 1812¹. O $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, mais conhecido como Sal de Chevrel, contém dois centros metálicos de valência mista, Cu(I) e Cu(II). Sua estrutura cristalina foi determinada em 1965 por Kierkgaard e Nyberg², utilizando técnica de difração de raios-X. Esta foi descrita em termos de coordenação de poliedros (pirâmides trigonais, SO_3 ; tetraedros, $\text{Cu(I)O}_3\text{S}$ e octaedros, $\text{Cu(II)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2$). O sulfito duplo de Cu(I) e Cu(II) apresenta estrutura monoclinica sendo a coordenação em torno do Cu(I) um tetraedro distorcido, formado por três átomos de oxigênio e um átomo de enxofre de quatro grupos sulfito diferentes; enquanto que o arranjo em torno do Cu(II) é um octaedro distorcido, formado por dois átomos de oxigênio provenientes da água e por quatro átomos de oxigênio provenientes de diferentes grupos sulfito. Os íons sulfito, por sua vez, são pirâmides trigonais cujo ângulo O-S-O é de 106,9°. Os poliedros são ligados entre si para formar a estrutura tridimensional de modo que as pirâmides de SO_3 são ligadas a dois octaedros $[\text{Cu(II)O}_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ e a um tetraedro $[\text{Cu(I)O}_3\text{S}]$ através do átomo de oxigênio e a outro tetraedro através do átomo de enxofre². A célula unitária resultante da junção dos poliedros pertence ao grupo espacial $\text{P2}_1/\text{n}$.

Posterior ao sal de Chevrel, foram preparados e caracterizados vários sulfitos simples de metais de transição - Zn, Ni, Ag, Pd, Co e Cd - e sulfitos duplos com metais de transição e um metal alcalino ou o íon amônio³⁻⁷. Várias tentativas foram feitas para preparar sulfitos duplos contendo Cu(I) e um íon metálico divalente da primeira série de transição utilizando

métodos da literatura para a preparação do sal de Chevrel, porém resultaram na formação de uma mistura de sulfitos, incluindo o sal de Chevrel⁸.

Em 1981, Cipriano⁹ sintetizou e caracterizou um novo sulfito duplo de Cu(I) e Fe(II), bem como estabeleceu as melhores condições de síntese deste composto. O sal foi preparado com diferentes razões de concentrações iniciais de ferro e cobre em solução (razões Fe:Cu iguais a 1, 6, 8, 10, 12, 15, 16, 17 e 18). As análises demonstraram que a substituição do Cu(II) no sal de Chevrel pelo Fe(II) realmente ocorre, porém é pouco efetiva quando a razão das concentrações de ferro e cobre na solução inicial é igual a 1. A medida que a razão Fe:Cu cresce, a incorporação de Fe(II) em substituição ao Cu(II) aumenta progressivamente até atingir um patamar (razão Fe:Cu igual a 12), onde a substituição do Cu(II) pelo Fe(II) é completa.

O composto castanho amarelado obtido por Cipriano⁹ foi caracterizado através de análise de difração de raios-X (método de pó), espectrometria na região do infravermelho e espectrofotometria de absorção atômica dos metais. Os resultados das análises demonstraram que o novo sulfito duplo de Cu(I) e Fe(II) apresenta fórmula química $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e é isomorfo do Sal de Chevrel, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Miguel e col.¹⁰, em 1984, prepararam dois novos sulfitos duplos, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CdSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, sendo que o último foi o primeiro sulfito duplo obtido que contém um metal da segunda série de transição - *4d* - (Cd). A escolha dos metais, cádmio e manganês, deu-se em função destes apresentarem um estado de oxidação +2 estável e raios atômicos próximos ao do íon cobre(II).

Os novos sulfitos duplos de metais de transição foram caracterizados através de análises de cobre, manganês e cádmio por espectrofotometria de absorção atômica, espectrometria de absorção na região do infravermelho e por difração de raios-X (método de pó)¹⁰. Os resultados das análises confirmaram as fórmulas químicas dos novos sulfitos duplos, bem como o isomorfismo com o Sal de Chevrel.

Em 1986, Cox e col.¹¹ descreveram um modelo experimental sobre a estabilidade dos sulfitos no material particulado atmosférico. Nesse estudo, o sulfito duplo de cobre de valência mista, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sal de Chevrel, foi usado como modelo para caracterizar a estabilidade de sulfitos em superfícies de partículas expostas ao ar. O estudo foi desenvolvido através de monitoramento, por mais de 600 dias,

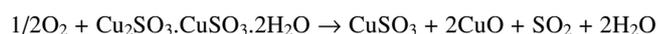
das reações de superfícies, incluindo possíveis oxidações de S(IV) a S(VI) e Cu(I) a Cu(II), por espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS).

Vários modelos de reações de oxidação foram desenvolvidos¹¹ e posteriormente comparados com os dados experimentais; dentre eles, três reações foram inicialmente consideradas como possibilidades para a reação de Cu(I) do Sal de Chevreur exposto ao ar com O₂.

Reação 1



Reação 2



Reação 3



Os dados obtidos através do monitoramento por XPS¹¹ são compatíveis com os valores calculados para as reações 1 e 3. Entretanto, a reação 1 produz CuSO₄ e o íon SO₄²⁻ não foi detectado no produto final, deste modo a reação mais provável de ocorrer é a reação 3. A oxidação de sulfito a sulfato observada durante o tempo de monitoramento deu-se em baixa escala, sugerindo que o sulfito pode ter um tempo de residência longo na atmosfera¹¹.

Atualmente, pouco se conhece sobre o mecanismo de formação dos sulfitos duplos, bem como sobre o papel dos íons metálicos na autooxidação do S(IV) e na sua incorporação nos sais. Neste sentido, o principal objetivo deste trabalho foi explorar as reações entre SO₂ e Cu(II) e SO₂, Cu(II) e M(II), sendo M(II) = Fe(II), Mn(II) e Cd(II), para estabelecer uma base firme que permita o estudo futuro da autooxidação do S(IV) catalisada por metais, bem como avaliar a seletividade na formação de sulfitos duplos de Cu(I) e outros metais de transição utilizando soluções-mãe contendo três diferentes cátions. Adicionalmente, propõe-se dois novos procedimentos para a preparação do Sal de Chevreur, com o propósito de obtê-lo com grau de pureza elevado.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação do Sal de Chevreur (Cu₂SO₃·CuSO₃·2H₂O)

A adição de dióxido de enxofre é feita através de um borbulhador de ar com poro fino até pH ~1,0, em 100mL de solução aquosa contendo 4g de sulfato de Cu(II) pentaidratado no interior de um erlenmeyer de 250mL (Figura 1a). A solução é aquecida a 78 ± 2°C, em uma placa de aquecimento com agitador magnético, para manter a homogeneidade do sistema. Quando a temperatura atinge o valor esperado, o fluxo de gás é interrompido, efetuando-se então a adição lenta da solução de Na₂CO₃ 20% (m/v) através de um conta gotas, sob agitação e temperatura constantes, até pH 3,0 ± 0,5. Nesse ponto, ocorre a precipitação de um composto cristalino marrom-avermelhado que é imediatamente filtrado a quente para evitar a precipitação de outros compostos a temperaturas inferiores a 75°C. Em seguida o precipitado é lavado com água deionizada quente e etanol e seco ao ar.

Preparação dos Sulfitos Duplos Cu₂SO₃·MSO₃·2H₂O, M = Mn, Fe, Cd

Os sais foram preparados segundo o método descrito anteriormente, adicionando-se a cada uma das soluções iniciais, além de 2,0g de sulfato de cobre, sulfato de M(II) em excesso: Cu₂SO₃·MnSO₃·2H₂O (12,4g de MnSO₄·H₂O); Cu₂SO₃·FeSO₃·

2H₂O (24,4g de FeSO₄·7H₂O) e Cu₂SO₃·CdSO₃·2H₂O (20,4g de CdSO₄·2/3H₂O).

Novas Rotas de Preparação do Sal de Chevreur

Adição de Nitrogênio

Foi utilizado o mesmo procedimento da rota tradicional de síntese, exceto a adição de Na₂CO₃ 20% (m/v) à solução. Para elevar o pH a adição do álcali foi substituída pelo borbulhamento de nitrogênio à solução saturada de SO₂, (Figura 1b) o qual remove o excesso deste, aumentando o pH do sistema e, conseqüentemente, provocando a precipitação do sulfito.

Vácuo e Ultra-som

Nesse procedimento foi utilizado um balão de vidro de três vias. Em uma das vias foi conectado um borbulhador de gás com poro fino, através do qual satura-se a solução com SO₂ até pH ~1,0. Após a saturação da solução com o gás, inicia-se o aquecimento em um banho termostaticado até 78 ± 2°C. A temperatura é continuamente medida por um termômetro conectado em uma das vias do balão. Quando a solução atinge a temperatura esperada, o balão é transferido para um banho de ultra-som, vedado e conectado a uma bomba de vácuo, de modo a reduzir a pressão no seu interior e retirar o excesso de SO₂ presente no meio. Ao banho de ultra-som é adaptada uma serpentina para manter a temperatura do sistema (Figura 1c). Após alguns minutos, ocorre a precipitação do composto marrom-avermelhado que é filtrado a quente, lavado diversas vezes exaustivamente com água deionizada e álcool e seco ao ar. Para evitar danos à bomba de vácuo, causados pelo SO₂, deve ser adaptado na entrada desta um porta-filtro de 42 mm de diâmetro, contendo filtros de celulose impregnados com NaOH ou Na₂CO₃.

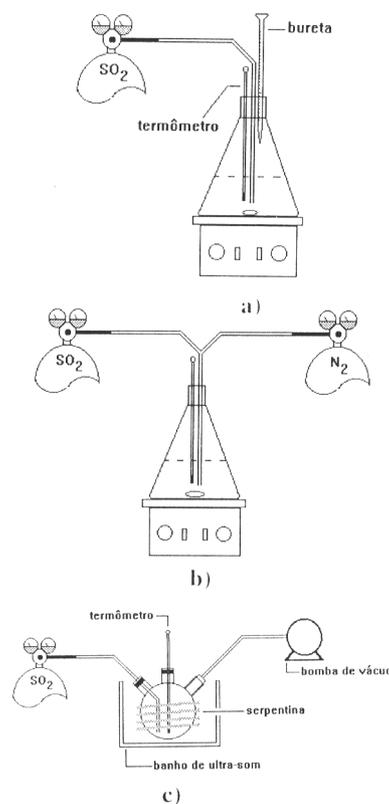


Figura 1. Esquemas de sistemas de preparação do Sal de Chevreur por diferentes métodos: a) rota tradicional; b) adição de Nitrogênio; c) utilização de um sistema de vácuo e ultra-som.

Preparação dos Sulfitos Duplos a Partir de Misturas Contendo Mais de Um Cátion M(II)

Foi utilizado o mesmo procedimento do método tradicional de síntese, partindo-se de soluções contendo sulfato de cobre e sulfato de mais dois metais: i) Mn(II), Cd(II); ii) Cd(II), Fe(II); iii) Fe(II), Mn(II)

CARACTERIZAÇÃO DOS SAIS

Espectroscopia no Infravermelho

O íon sulfato coordena-se apenas através do oxigênio, entretanto, o sulfito pode coordenar-se aos íons metálicos através do enxofre, do oxigênio ou ambos (Figura 2)^{5,9,10,12}. Deste modo, através da frequência de estiramento da ligação S-O é possível obter informações sobre a configuração dos complexos com S(IV) pois os deslocamentos nessas frequências (S-O) dependem do tipo de coordenação⁵. Deslocamentos para frequências mais altas estão relacionadas com ligações metal-enxofre, ao passo que deslocamentos para frequências mais baixas estão associadas a ligação metal-oxigênio⁵.

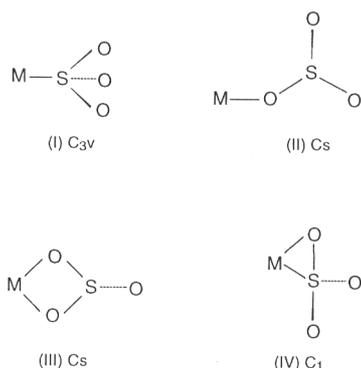


Figura 2. Diferentes possibilidades de coordenação entre um íon metálico e o íon sulfito.

O íon sulfito livre apresenta simetria C_{3v} e quatro modos ativos fundamentais no infravermelho: ν_1 (estiramento simétrico), ν_2 (deformação simétrica), ν_3 (estiramento assimétrico), ν_4 (deformação assimétrica). Como as ligações Na-O no Na_2SO_3 são fracas, este composto pode ser utilizado como padrão para comparação com o espectro de outros sulfitos. O espectro no infravermelho do sólido apresentou as seguintes frequências em cm^{-1} : $\nu_1 = 1010$ (médio); $\nu_2 = 633$ (forte); $\nu_3 = 961$ (forte) e $\nu_4 = 496$ (forte)¹³. Os dois modos assimétricos são duplamente degenerados. No caso da ligação metal-íon sulfito ocorrer através do enxofre a simetria C_{3v} será essencialmente preservada (Figura 2) e a ordem de ligação será aumentada, mudando a frequência de estiramento para frequências mais altas quando comparadas com o íon sulfito livre. No caso da ligação metal-íon sulfito ocorrer através do oxigênio (Figura 2) a simetria será diminuída para C_s , C_3 ou C_1 e é esperado um decréscimo na ordem de ligação e, conseqüentemente, um decréscimo na frequência de estiramento. Nestes casos, o número de bandas no infravermelho é aumentado para seis devido à remoção da degenerescência ν_3 e ν_4 .

De acordo com Nyberg e Larsson⁵, os compostos, cujas estruturas envolvem ligações do tipo metal-íon sulfito, podem ser classificados em três grupos: I) compostos sem coordenação através do enxofre (p. ex. Na_2SO_3); II) compostos com coordenação através do enxofre e oxigênio (p. ex. $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$); e III) compostos com coordenação dominante através do enxofre (p. ex. $Co(en)_2SO_3NCS \cdot 2H_2O$). Os compostos objeto do presente estudo pertencem ao grupo II. Isto é

evidenciado no espectro no infravermelho através da presença de uma banda forte acima de 975 cm^{-1} associada à deformação axial na ligação S-O, indicando coordenação através do átomo de enxofre e de uma banda forte abaixo de 975 cm^{-1} indicativa de coordenação através do átomo de oxigênio. Essas bandas (Figura 3) são características dos sulfitos duplos^{5,9,10,14} permitindo assim uma caracterização rápida dos sais. Neste trabalho foi utilizado um espectrômetro FTIR Jasco, modelo VALOR III, com varredura de $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$. As medidas foram realizadas em pastilhas de KBr, 0,5 % m/m.

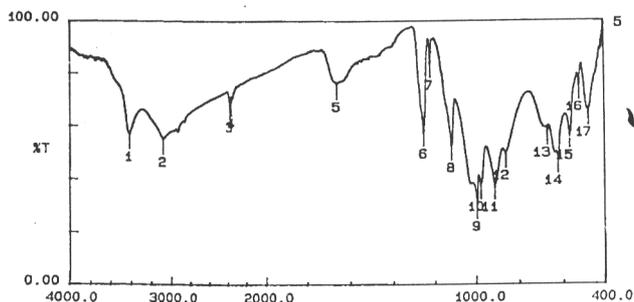


Figura 3. Espectro de infravermelho do $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$.

Determinação dos Metais

A verificação da incorporação de sódio nos compostos preparados foi feita através da determinação do metal por fotometria de chama, em 589nm, utilizando-se um equipamento CELM, modelo FC 280.

Os teores de Cu, Fe, Mn e Cd nos sais foram determinados utilizando-se um Espectrômetro de Emissão Atômica por Plasma de Argônio Indutivamente Acoplado (ICP/AES), ARL, modelo 3410, equipado com mini-tocha. Os padrões e amostras foram preparados em solução de HCl 1%.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na precipitação do Sal de Chevreul através da adição de álcali ocorre um aumento excessivo do pH no local em que a gota atinge a solução. Isto provoca a incorporação do cátion do carbonato, ou base, (geralmente Na^+ , K^+ ou NH_4^+) na estrutura do sulfito como impureza. No caso específico da utilização de compostos cujo cátion é o Na^+ pode ocorrer, inclusive, a substituição de Cu^+ da rede cristalina pelo sódio pois ambos tem carga +1 e raios iônicos próximos ($Na^+ = 0,97\text{ \AA}$ e $Cu^+ = 0,96\text{ \AA}$). Isto dificulta a determinação da estrutura cristalina e o estudo das propriedades ópticas e magnéticas dos sais.

Para evitar a incorporação de cátions estranhos na estrutura cristalina do sal e facilitar a obtenção de monocristais, o excesso de SO_2 foi retirado do sistema (provocando o aumento do pH) através de dois diferentes procedimentos: i) pela redução de pressão aliada à sonicação em banho de ultra-som na temperatura de $60^\circ C$; ii) pelo borbulhamento de nitrogênio à solução saturada de SO_2 . O precipitado marrom-avermelhado obtido através de ambos os procedimentos, foi caracterizado de maneira idêntica ao Sal de Chevreul preparado pela rota usual^{1,9,11}. O teor calculado de cobre total no $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ é 49,3%. Os valores de concentração de cobre total determinados nos sais preparados através das rotas i e ii foram, respectivamente, 49,5% e 49,3%, revelando uma boa concordância com valor calculado.

Os espectros na região do infravermelho (IV) dos sais preparados são semelhantes ao do $Cu_2SO_3 \cdot CuSO_3 \cdot 2H_2O$ e como pode ser comprovado na Tabela 1 as bandas de interesse tem número de onda e intensidade idênticas. Apesar dos espectros no IV confirmarem que os sais preparados são Cu_2SO_3 .

Tabela 1. Bandas ativas no infravermelho (cm^{-1}) do $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido por diferentes métodos de preparação.

$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Modos Ativos do SO_3^-			
	ν_1 e ν_3 (cm^{-1})		ν_2 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})
RT	1118,85(m); 1024,33(m); 993,49(F); 974,17(F)		620,19(m)	474,55(m)
NR1	1116,92(m); 1024,33(F); 993,46(F); 974,17(F)		620,19(m)	474,55(m)
NR2	1118,85(m); 1024,33(m); 993,49(F); 974,17(F)		620,19(m)	473,58(m)
Nyberg & Larson ⁵	1025(m);	1008(m); 977(m); 912(m)	636(m)	480(f)
Conklin & Hoffmann ¹⁴	1113(m);	1025(F); 997(F); 973(F)	620(m)	460(f)

RT - Rota Tradicional

NR1 - Nova Rota (Vácuo/ultra-som)

NR2 - Nova Rota (Borbulhamento com Nitrogênio)

$\text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a contaminação do sal pelo íon Na^+ , quando da utilização de Na_2CO_3 , foi observada através da determinação do metal por fotometria de chama, revelando uma incorporação de Na^+ da ordem de 0,08%. Isto demonstra que os novos procedimentos de preparação, propostos neste trabalho, permitem a preparação de sais com pureza elevada, enquanto que no procedimento descrito anteriormente na literatura há contaminação por incorporação de Na^+ .

SELETIVIDADE

Cobre(II) e Cobre(I) apresentam diferentes características com relação ao caráter das ligações químicas. O Cu(I) apresenta uma tendência à polarizabilidade maior do que o Cu(II), sendo classificado como metal classe b, ou seja um ácido macio. Entretanto, o Cu(II) apesar de classificado como classe b pode, a depender das circunstâncias, apresentar características de ambas classes¹⁵. A estrutura do Sal de Chevreul^{2,10} indica que estes são sais de centro não simétrico: o Cu(I) é ligado ao SO_3^- através de átomos de oxigênio e enxofre tetraedricamente, enquanto que o Cu(II) se liga somente através de átomos de oxigênio em ambiente octaédrico.

Na preparação de sulfitos duplos isomorfos com o Sal de Chevreul, $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (M = Fe(II), Mn(II) ou Cd(II)) é necessário um excesso de M(II) com relação ao Cu(II) para que não ocorra a precipitação do $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. Deve-se observar que o caráter macio do Cu(I) resulta em uma tendência a complexar, nesse tipo de compostos, com o enxofre que apresenta habilidades eletrão-doadora e polarizabilidade maiores do que o oxigênio, sendo também classificado como base macia¹⁵. Entretanto, nesse caso, para o Cu(II), que pode ter caráter duro ou macio, predomina o caráter duro resultando na ligação através do oxigênio. Deste modo, considerando os cátions M(II) utilizados neste estudo, a ordem crescente de raios iônicos é: Cu(II) < Fe(II) < Mn(II) < Cd(II), o que corresponde à ordem decrescente de "dureza". Logo, devido à ligação de M(II) com o íon sulfito ser através do oxigênio, é previsto uma preferência pela formação do $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Na avaliação da seletividade da reação utilizou-se soluções-mãe contendo sulfatos de:

- Cu(II) e Mn(II);
- Cu(II) e Fe(II);
- Cu(II) e Cd(II);
- Cu(II), Cd(II), Mn(II);
- Cu(II), Fe(II), Cd(II);
- Cu(II), Fe(II), Mn(II).

Nos três primeiros casos os compostos obtidos correspondem aos respectivos sulfitos duplos: i) $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; ii) $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; e iii) $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CdSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, consequentemente da substituição total do Cu(II) pelo M(II) correspondente. Isto foi comprovado através da determinação dos teores dos cátions metálicos onde existe uma boa concordância entre o valor calculado e o experimental (Tabela 2). Também, os espectros na

Tabela 2. Concentração de M(II) (%) nos sulfitos duplos.

Sulfito Duplo	Metal	Calc. (%)	Exp. (%)
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu_{total}	49,3	48,8
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu	33,5	33,2
	Fe	14,7	14,2
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu	33,6	33,5
	Mn	14,5	14,7
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CdSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	Cu	30,2	29,5
	Cd	25,9	24,9

região do infravermelho (IV) dos sais preparados são consistentes com os da literatura para os respectivos sais do tipo $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ^{5,9,10,12} e como pode ser comprovado na Tabela 3 as bandas de interesse tem número de onda e intensidade semelhantes às do $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, confirmando que os sais são isomorfos com o Sal de Chevreul. Neste caso, o Cu(II) é reduzido a Cu(I), durante a oxidação do S(IV) e o sal $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ é formado através da incorporação de M(II).

Nos três últimos casos, iv, v e vi, os sais formados corresponderam a misturas de sulfitos duplos do tipo $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. A partir dos teores de Cd, Mn, Fe e Cu, nos compostos obtidos (Tabela 4) foi possível determinar a fração de cada sal na mistura (Tabela 5). Em todos os casos o sulfito duplo obtido em maior quantidade foi o correspondente ao M(II) de maior raio atômico. Nas misturas que continham Cd ($\text{Cd}^{2+} = 0,97\text{\AA}$), iv e v, o $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CdSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ correspondeu a, respectivamente, 81,5% e 88,9% do total dos sais precipitados. Na mistura vi, o M(II) de maior raio atômico foi o Mn ($\text{Mn}^{2+} = 0,80\text{\AA}$) e, neste caso, o $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtido correspondeu a 62% dos sais precipitados. Em todos os três casos o sulfito obtido em menor proporção foi o $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Tabela 5) e o Cu(II) foi o cátion de menor raio atômico ($\text{Cu}^{2+} = 0,72\text{\AA}$) presente nas misturas reagentes. Essas observações são reforçadas pela avaliação das bandas características no infravermelho (Tabela 3), podendo-se observar que existe uma grande semelhança entre as bandas de interesse correspondentes ao sulfito $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ puro e a mistura de sais onde este é majoritário.

Nos estudos contendo três diferentes cátions em solução ocorreu a substituição prioritária pelo cátion mais "macio", não existindo preferência pela ordem crescente de dureza, como o esperado, devido à ligação de M(II) ao íon sulfito ser através do oxigênio. Considerando os valores de volume das células unitárias dos sulfitos duplos^{8,10,16} de fórmula $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e relacionando-as com os valores dos raios atômicos dos respectivos cátions M(II) observa-se um comportamento linear (Figura 4) com um coeficiente de correlação $R^2 = 0,92$, indicativo de que a célula unitária dos sulfitos duplos expande-se proporcionalmente com o raio atômico do íon metálico M(II). Este fato, poderá justificar a substituição do Cu(II) pelo cátion mais "macio".

Tabela 3. Bandas ativas no infravermelho (cm^{-1}) dos sulfitos duplos do tipo $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e dos sais das misturas ternárias obtidas a partir de sulfato cúprico e sulfato de dois outros metais M(II).

Composto	Modos Ativos do $\text{SO}_3^{=}$		
	ν_1 e ν_3 (cm^{-1})	ν_2 (cm^{-1})	ν_4 (cm^{-1})
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1118,85(m); 1024,33(m); 993,49(F); 974,17(F)	620,19(m)	474,55(m)
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1117,88(m); 1011,79(F); 930,77(F)	667,45(m); 619,23(m)	494,80(m)
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1119,81(m); 1011,79(F); 938,48(F)	661,66(m); 620,19(m)	496,73(m)
$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CdSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	1114,03(m); 992,50(F); 965,49(F)	652,98(F); 618,26(m)	479,37(m)
Cu/Mn/Cd	1115,00(F); 993,46(F); 962,60(F)	654,91(F); 619,23(F)	490,94(f)
Cu/Cd/Fe	1115,96(F); 992,50(f); 962,60(F)	652,98(F); 619,23(F)	482,26(f)
Cu/Fe/Mn	1115,00(m); 1011,79(f); 938,48(F)	662,63(m); 619,23(m)	498,66(f)

Tabela 4. Concentrações de M(II) nos sais $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidos a partir de misturas ternárias contendo sulfato cúprico e sulfato de dois outros metais M(II).

Mistura	Metal (%)			
	Cu	Fe	Mn	Cd
Cu/Mn/Cd	28,1	-	1,4	19,7
Cu/Fe/Cd	24,9	0,9	-	19,3
Cu/Fe/Mn	32,3	5,1	8,6	-

Tabela 5. Percentual dos sais $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ obtidos a partir de misturas ternárias contendo sulfato cúprico e sulfato de dois outros metais M(II).

Mistura	Sulfito Duplo (%)			
	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CuSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{FeSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{MnSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{CdSO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
Cu/Mn/Cd	6,7	-	11,8	81,5
Cu/Fe/Cd	2,2	8,2	-	88,9
Cu/Fe/Mn	1,6	36,4	62,0	-

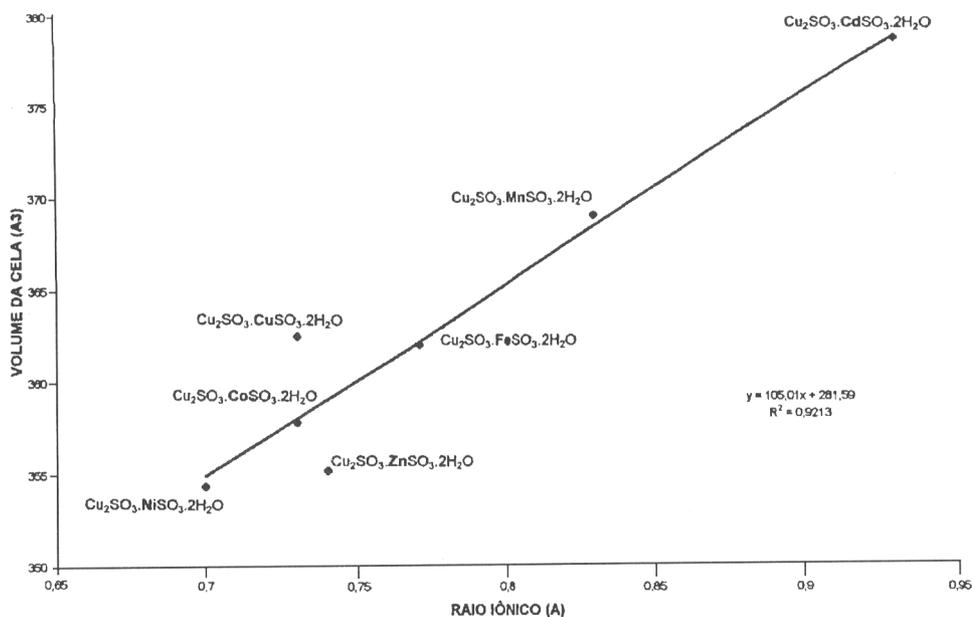


Figura 4. Correlação entre o volume da célula unitária (\AA^3) dos sulfitos duplos do tipo $\text{Cu}_2\text{SO}_3 \cdot \text{M(II)SO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ e os respectivos raios iônicos M(II) (\AA).

CONCLUSÕES

- A nova rota de síntese proposta neste trabalho permite a preparação de sais com pureza elevada, o que pode facilitar o estudo da estrutura cristalina, das propriedades magnéticas e ópticas destes sais.
- O estudo da seletividade da reação utilizando solução-mãe contendo mais de um cátion M(II) demonstra que a preferência de

substituição do Cu(II) se dá na ordem decrescente de dureza, isto é, pelo cátion mais "macio".

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Profa. Dra. Heloysa M.C. Andrade e Rosemário Cerqueira pela obtenção dos espectros no Infravermelho, a Profa. Dra. Maria das Graças Korn pelas análises

de ICP, Dr. Rogério Vargas pelos desenhos e ao CNPq, FINEP, CAPES e Fundação Mitisubishi.

REFERÊNCIAS

1. Chevreul, M. E.; *Ann. Chim.* **1812**, 83, 187.
2. Kierkgaard, P., Nyberg, B.; *Acta Chem. Scand.* **1968**, 19, 2189.
3. Nyberg, B., Kierkgaard, P.; *Acta Chem. Scand.* **1968**, 22, 581.
4. Larson, L. O.; *Acta Chem. Scand.* **1969**, 23, 581.
5. Nyberg, B., Larson, P. L. O.; *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 63.
6. Hjerten, I., Nyberg, B.; *Acta Chem. Scand.* **1973**, 27, 345.
7. Lutz, H. D., El Suradi, S.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 425, 134.
8. Pascal, P., "Nouveau Taité de Chimie Minerale" Vol. 111, Mason et Cie, Paris 1957, p. 298.
9. Cipriano, C., Dissertação de Mestrado, IQ-UFRJ, 1981.
10. Miguel, A. H., de Andrade, J. B., Cot, L., Duran, J.; *Anais do II Simpósio Nacional de Química Inorgânica*, USP, SP, 1984, pp 18-19.
11. Cox, X. B., Linton, R. W., Miguel, A. H., de Andrade, J. B.; *Atmos. Environ.*, **1986**, 20, 1139.
12. Hall, J. P., Griffith, W. P.; *Inorg. Chim. Acta.* **1981**, 48, 65.
13. Évans, J. C., Bernstein, H. J.; *Can. J. Chem.* **1955**, 33, 1270.
14. Conklin, M. H., Hoffmann, M. R.; *Environ. Sci. Technol.* **1988**, 22, 883.
15. Gray, H. B.; *Chemical Bonds: An Introduction to Atomic and Molecular Structure*; Benjamin/Cummins: Menlo Park, CA, 1973.
16. Sghyar, M., Durand, J., Miguel, A. H., Cot, L.; *Rev. de Chem. Mine.* **1984**, 21, 710.