

## ESTUDOS ESPECTROFOTOMÉTRICOS SOBRE A IDENTIFICAÇÃO DE CLOROCOMPLEXOS DE RUTÉNIO III <sup>1</sup>

*Estudou-se o comportamento do ruténio III em soluções fortemente clorídricas. Pela análise das curvas espectrais verificou-se que em soluções 6,46 e 6,36 M se estabelece equilíbrio entre os iões  $\text{RuCl}_6^{3-}$  e os isómeros «cis» e «trans» de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_5^{2-}$ . Em soluções 5,50 M o equilíbrio contém também o ião  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$ . Calculam-se as constantes de equilíbrio e a partir dos seus valores conclui-se quais as reacções que têm maior probabilidade de se verificar nas soluções 6,46 M a 6,36 M.*

BRANCA EDMÉE MARQUES  
MARIA DE LOURDES S. SIMÕES

Centro de Estudos de Radioquímica (I. A. C.)  
Faculdade de Ciências — Lisboa

### 1 — INTRODUÇÃO

Estudos feitos por REMY e LUHRS (1) e por CHARONNAT (2) mostraram que dissolvendo tetróxido de ruténio em ácido clorídrico concentrado se produz rapidamente a redução do ruténio até ao estado IV e que, lentamente, uma parte do ruténio IV vai passando a ruténio III. Nessas soluções CHARONNAT encontrou 7 % e 23 % de ruténio III, conforme o processo que seguiu para fazer a avaliação.

Recentemente, no Centro de Estudos de Radioquímica de Lisboa, reconhecemos (3) que, nas soluções 6,0 M em ácido clorídrico, estão presentes os iões  $\text{RuCl}_6^-$ ,  $\text{Ru}(\text{OH})\text{Cl}_5^{2-}$  e também ruténio III. Estes resultados vêm confirmar que em meio clorídrico só o ruténio III e o ruténio IV são estáveis.

Em continuação deste trabalho estamos reunindo informações sobre o comportamento do ruténio III nas soluções clorídricas de diferentes concentrações em ácido.

No presente artigo facultamos os primeiros resultados da nova fase de estudo, discutimos esses resultados e indicamos as tentativas que fizemos para os interpretar.

### 2 — PARTE EXPERIMENTAL

Servimo-nos da solução de reserva das nossas precedentes investigações. Ela é  $1,443 \times 10^{-3}$  M em  $\text{K}_2\text{RuHOC}_5$  e 6,0 M em ácido clorídrico; foi feita a partir de tetróxido de ruténio preparado e purificado no laboratório por processos já descritos (4). Uti-

lizou-se ácido clorídrico purificado também no laboratório e que se verificou não conter quaisquer elementos interferentes.

A convenientes porções daquele líquido de reserva juntámos ácido clorídrico 7,74 M em quantidade suficiente para obtermos soluções com a mesma concentração em ruténio,  $1,443 \times 10^{-4}$  M quando expressa em  $\text{K}_2\text{RuHOC}_5$ , e concentrações diferentes de ácido, mas que pouco se afastassem da hexamolaridade. Esses títulos de ácido, calculados a partir de valores das densidades, determinados por gravimetria, ficaram 6,46 M, 6,36 M e 5,50 M.

A redução do ruténio IV a ruténio III realizou-se pela prata finamente dividida, como indicou JOERGENSEN (5). Cada solução foi agitada durante 15 minutos com a prata e seguidamente retirado um pequeno volume para as medições espectrofotométricas.

Utilizámos um espectrofotómetro Beckman DU, tendo incorporado um fotomultiplicador. Trabalhámos com a máxima sensibilidade, com largura de fenda compreendida entre 0,01 e 0,1 mm e lâmpada de tungsténio. As leituras tiveram lugar entre 320 e 550 m $\mu$ , a intervalos de 10 m $\mu$ , excepto nas regiões dos máximos, onde as medições foram feitas de 5 em 5 m $\mu$ . Durante as medições as soluções estiveram termotatadas entre 25 e 26°C e as leituras fizeram-se

(<sup>1</sup>) Uma parte deste trabalho deu motivo a uma comunicação apresentada ao XXVII Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências. O resumo dessa comunicação foi publicado com o título «Características de clorocomplexos de ruténio III».

contra um «branco» de concentração em ácido igual à da amostra mas sem compostos de ruténio ou qualquer outro produto. Os dados necessários ao traçado de cada curva de absorção levaram a obter cerca de 15 minutos.

A intervalos de tempo pré-fixados, repetimos idêntico trabalho de medição com as mesmas soluções; estas sempre estiveram à luz natural, no laboratório, por havermos verificado que ela não tinha influência que se reflectisse nos espectros.

### 3 — RESULTADOS

3,1 — *Solução 6,46 M em ácido clorídrico.* De início esta solução dá motivo ao espectro de absorção representado na curva 1 da fig. 1, onde podemos notar máximos a 346 m $\mu$  e a 430 m $\mu$  e ainda ombros a 320 m $\mu$  e 390 m $\mu$ . O espectro modifica-se rapidamente, como pode reconhecer-se pelas curvas 2, 3 e 4 da fig. 1, cujos dados foram obtidos respectivamente a 1 hora e quarenta minutos, cinco horas e oito horas depois de preparada a solução. Decorridas 24 horas, o espectro tem a forma indicada na curva 5 da fig. 1 e mantém-se pelo menos durante vinte e um dias. Esta curva difere da curva inicial pelo desaparecimento do máximo a 430 m $\mu$  e por se haver esbatido quase completamente o ombro a 390 m $\mu$ . Simultaneamente, a densidade óptica a 346 m $\mu$  passou do valor 0,313 a 0,373. A 320 m $\mu$  foi aparecendo um máximo de densidade óptica crescente que, no equilíbrio, atingiu o valor 0,320; ao primitivo ombro correspondia a densidade óptica 0,243.

Tudo parece indicar que foi desaparecendo uma espécie química em benefício de outra, ou de outras, na solução.

3,2 — *Solução 6,36 M em ácido clorídrico.* Com esta concentração de ácido os espectros apresentam características gerais análogas às das soluções 6,46 M; diferem nos valores das densidades ópticas, o que parece revelar que nas soluções 6,46 e 6,36 M se encontrarão as mesmas espécies químicas, mas em proporções diferentes.

3,3 — *Solução 5,50 M em ácido clorídrico.* De início, uns 15 minutos depois de ter sido preparada a solução, a curva espectral apresenta um abaulado um tanto largo, cujo máximo se situa a 340 m $\mu$ , e dois ombros, sendo um deles a 390 m $\mu$  e o outro a 430 m $\mu$

(curva 1 da fig. 2). Decorridas 24 horas o espectro já é outro, como pode ver-se pela curva 2 da mesma figura, e mantém-se pelo menos durante 10 dias. É de salientar que o máximo a 340 m $\mu$  se vai deslocando até 346 m $\mu$ ; que o ombro a 390 m $\mu$  se esbate quase completamente, e que o ombro a 430 m $\mu$  desaparece, como sucede com as soluções 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico.

### 4 — DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Fixados estes factos, vejamos agora se será possível identificar os clorocomplexos de ruténio III que se encontram em cada uma daquelas soluções, no equilíbrio.

A persistência do máximo a 346 m $\mu$  deve indicar a presença do anião  $\text{RuCl}_6^{3-}$ . Com efeito, JOERGENSEN (5) atribuiu ao espectro de absorção provocado por este ião dois máximos, um a 307 m $\mu$  e outro a 349 m $\mu$ , e um mínimo a 327 m $\mu$ , tendo coeficientes de extinção molar respectivamente de valores  $\epsilon_{307} = 2300$ ,  $\epsilon_{349} = 3000$  e  $\epsilon_{327} = 1800 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ . Mais recentemente, D. FINE (6) observou, com soluções clorídricas 12 M, de ruténio III, máximos a 307 m $\mu$  e 347 m $\mu$  e um mínimo a 326 m $\mu$ , sendo os coeficientes de extinção molar respectivamente  $\epsilon_{307} = 2400$ ,  $\epsilon_{347} = 3300$  e  $\epsilon_{326} = 1880 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ ; atribuiu estas características espectrais ao anião mencionado por JOERGENSEN.

D. FINE (6) diz também que isolou o complexo  $\text{RuH}_2\text{OCl}_5^{2-}$ , o qual, dissolvido em ácido clorídrico diluído, motiva um máximo espectral a 330 m $\mu$ ; e ainda afirma que, nas soluções de concentração superior a 6,0 M em ácido clorídrico, apenas existem as espécies  $\text{RuCl}_6^{3-}$  e  $\text{RuH}_2\text{OCl}_5^{2-}$ .

Ora, como nós a 330 m $\mu$  registámos um mínimo de coeficiente de extinção molar aparente  $2086 \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^2$ , isto é, muito menos acentuado do que registou JOERGENSEN àquele comprimento de onda, para o complexo  $\text{RuCl}_6^{3-}$  (5) pensámos que nas soluções de ruténio III, 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico estariam presentes as duas espécies iónicas referidas por FINE e que entre elas e os cloretiões da solução se estabeleceria o equilíbrio:



Sabe-se que o espectro de  $\text{RuHOCl}_5^{2-}$  apresenta um ombro a cerca de 390 m $\mu$ ; por isso a diminuição pro-

gressiva da convexidade e da extensão do ombro que notamos a 390 m $\mu$ , em função do tempo (curvas da fig. 1), poderia ser tomada como mais um sintoma da existência do complexo  $\text{RuH}_2\text{OCl}_5^{2-}$  na solução. Todavia, um exame mais minucioso das modificações do espectro quando decorre o tempo (fig. 1) faz nascer dúvidas sobre a hipótese de trabalho que apresentamos.

Para a podermos ou confirmar ou infirmar, recorremos a uma análise matemática dos espectros. O processo que seguimos consistiu em exprimir a constante do equilíbrio indicado na equação 1, em função dos coeficientes de extinção molar das espécies complexas que estão em causa, em atender à aditividade das densidades ópticas e ainda à concentração em rutênio III em cada uma das soluções, 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico.

Com os resultados a que chegámos não foi possível reproduzir o espectro de equilíbrio (fig. 1), pelo que rejeitamos a hipótese apresentada.

Concebemos então que, além da espécie  $\text{RuCl}_6^{3-}$ , nas soluções 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico, estariam presentes os dois isómeros «cis» e «trans» de fórmula  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$ .

A existência destes isómeros já fora sugerida por D. FINE (6), mas em soluções muito mais diluídas em ácido clorídrico (1,5 a 3,0 M), quando do estudo do comportamento cromatográfico, em Dowex-1, das soluções de  $\text{K}_2\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5$  em ácido diluído. Fazendo a eluição das colunas, do Dowex-1, com ácido clorídrico 2 M, esse autor notou que uma larga faixa rosada se deslocava na coluna; o efluente relativo à primeira porção dessa faixa deu um espectro com um único máximo a 332 m $\mu$ , e a porção final do efluente, relativo à mesma faixa, motivou um máximo a 323 m $\mu$  e um ombro a 360 m $\mu$ . Por considerações de vária ordem, FINE pensou que as referidas espécies deveriam ser os isómeros «cis» e «trans», a que nós acima aludimos, e determinou os coeficientes de extinção molar desses iões a diferentes comprimentos de onda.

Como os dois máximos, a 332 m $\mu$  e a 323 m $\mu$ , se situam na região dos comprimentos de onda em que o ião  $\text{RuCl}_6^{3-}$  produz um profundo mínimo, é aceitável pensarmos que eles contribuirão para atenuar este mínimo, tomando as curvas espectrais um andamento semelhante, ou até igual, ao das curvas da fig. 1. Nas características do espectro do  $\text{RuCl}_6^{3-}$ , e naquelas que ficaram descritas para as sugeridas espécies

«cis» e «trans», nada há que se oponha a que a nossa nova hipótese constitua uma interpretação satisfatória, pelo menos qualitativamente.

Vejamos agora sob o ponto de vista quantitativo. Se nos basearmos nos valores dos coeficientes de

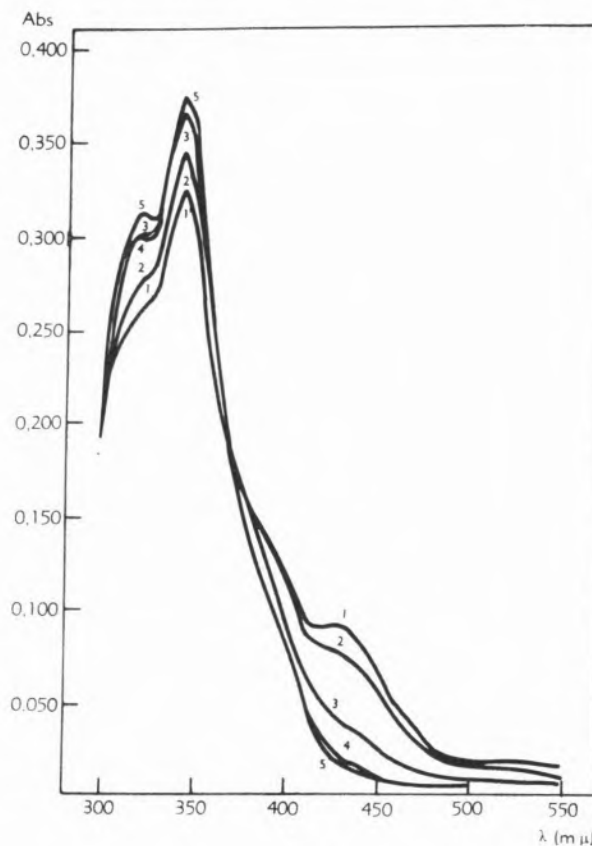


Fig. 1

extinção molar, a fixados comprimentos de onda, facultados pela bibliografia para os iões agora em foco, podemos calcular as concentrações em que eles se encontram misturados.

Para isso estabelecemos doze equações do tipo:

$$D - \epsilon_6 c_{\text{Ru}} = (\epsilon_4 - \epsilon_6) c_4 + (\epsilon'_4 - \epsilon'_6) c'_4 \quad (2)$$

cada uma delas respeitante a um dado comprimento de onda.

Nesta equação, D representa a densidade óptica, a um dado comprimento de onda;

$\epsilon_4$ ,  $\epsilon'_4$  e  $\epsilon_6$  são os coeficientes de extinção molar dos dois isómeros (Y) e (X) de fórmula  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4^-$ ;  $\epsilon_6$  o do complexo  $\text{RuCl}_6^{3-}$ , tudo ao mesmo

comprimento de onda. Passamos a designar por Y e por X cada um dos referidos isómeros, visto não podermos distinguir qual deles é o «cis» ou o «trans».

$c_{\text{Ru}}$  é a concentração total em rutênio III na solução;

$c_4$  e  $c'_4$  são respectivamente as concentrações molares dos dois isómeros, Y e X.

Aplicando ao sistema das 12 equações, relativo às soluções 6,46 M em ácido clorídrico, o método dos mínimos quadrados, encontramos os seguintes valores:

$$c_4 = 0,301 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c'_4 = 0,417 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_6 = 0,725 \times 10^{-4} \text{ M}$$

onde  $c_6$  é a concentração em  $\text{RuCl}_6^{3-}$ .

Aos valores  $c_4$ ,  $c'_4$  e  $c_6$  correspondem respectivamente as percentagens 20,9 %, 28,9 % e 50,2 %.

Com aqueles valores pudemos reconstituir, com uma grande fidelidade, o espectro de equilíbrio indicado pela curva 5 da fig. 1. A média dos módulos dos desvios, relativos aos valores das densidades ópticas, é apenas de 0,003, excepto para 320 m $\mu$  e 346 m $\mu$  em que a dita média atingiu 0,010.

De modo análogo, para a solução 6,36 M em ácido clorídrico, encontramos as concentrações:

$$c_4 = 0,373 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c'_4 = 0,400 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_6 = 0,670 \times 10^{-4} \text{ M}$$

valores correspondentes às percentagens 25,8 %, 27,8 % e 46,4 %.

Como aconteceu com a solução 6,46 M em ácido clorídrico, também com estes valores estabelecemos uma curva que se adaptou perfeitamente à curva experimental. A média dos módulos dos desvios, igualmente das densidades ópticas, é 0,003, excepto para 346 m $\mu$  e 351 m $\mu$ , em que é de 0,011.

No caso da solução 5,50 M em ácido clorídrico, para podermos matematicamente reproduzir a curva experimental de equilíbrio, curva 2 da fig. 2, foi necessário admitir que, além da espécie  $\text{RuCl}_6^{3-}$  e dos isómeros Y e X de fórmula  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4$ , também

existe a espécie  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$ . Com esta hipótese chegámos às concentrações seguintes:

$$c_4 = 0,358 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c'_4 = 0,310 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c_5 = 0,334 \times 10^{-4} \text{ M}$$

$$c = 0,441 \times 10^{-4} \text{ M},$$

onde  $c_5$  representa a concentração molar de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$ .

Os valores registados correspondem às percentagens 24,8 %, 21,5 %, 23,1 % e 30,6 %, respectivamente.

Na fig. 1, curvas 1 e 2, o máximo a 430 m $\mu$  e na fig. 2 o ombro, pelo mesmo comprimento de onda, devem ser devidos a qualquer espécie química do rutênio II. A afirmação deriva de não termos conse-

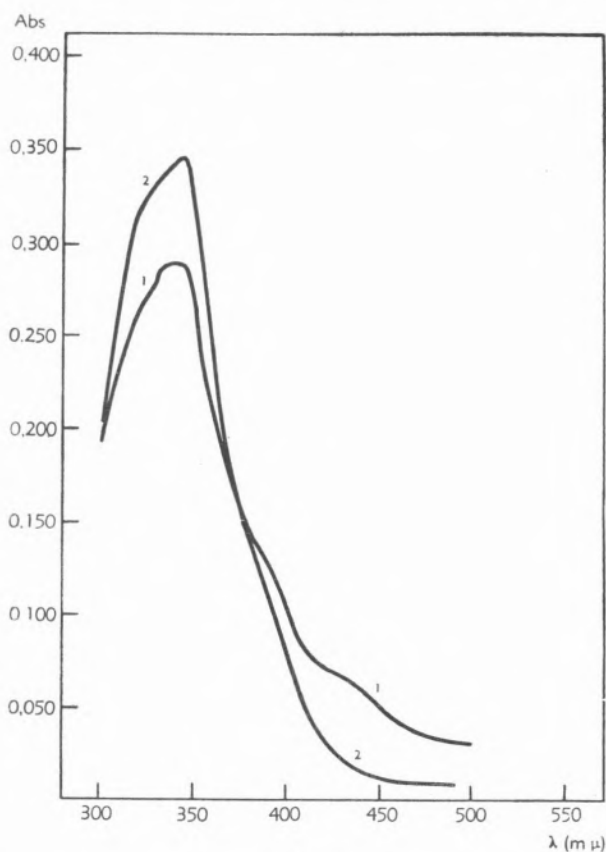


Fig. 2

guido reconstituir matematicamente essa região do espectro quando apenas fizemos intervir espécies de rutênio III. Um facto corroborante é a levíssima tonalidade azul apresentada por algumas soluções durante os primeiros minutos após o momento em que foi feita a sua preparação.



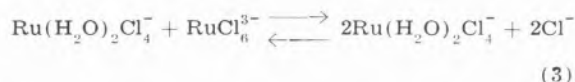
Em conclusão, os resultados a que chegámos são consideravelmente satisfatórios, e assim autenticam a validade das nossas hipóteses de trabalho.

A ajustar-se àquelas manifestas evidências vêm ainda os resultados de uma comparação de valores de constantes de equilíbrio.

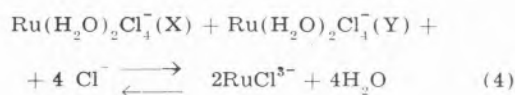
É certo que neste domínio não ultrapassámos valores «aparentes»; mas, apesar disso, eles não são completamente destituídos de interesse, e por isso os vamos aqui referir.

A comparação de comportamentos incidiu somente sobre as soluções 6,46 M e 6,36 M em clorídrico. Nestes dois casos as curvas espectrais são muito semelhantes e, a cada comprimento de onda, também são próximos os valores das densidades ópticas; também a diferença da força iónica das duas soluções não atinge grandeza que exclua a possibilidade de qualquer comparação.

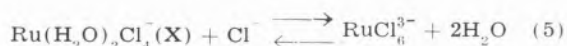
Diversas hipóteses podem ser avançadas quanto às reacções que se dão nessas soluções, no equilíbrio. Entre elas teremos, por exemplo, as que exprimem por:



ou:



ou:



Feitos os cálculos para cada um destes casos e para cada uma das soluções, 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico, reconhecemos que a hipótese mais favorável é a que se traduz pelo esquema 5. Encontrámos para  $k_1$  e  $k_2$ , constante de equilíbrio aparente, respectivamente para cada uma das soluções, e à temperatura a que elas se encontravam (25 a 26°C) os seguintes valores:

$$k_1 = 4,166 \times 10^{-2}$$

e

$$k_2 = 4,147 \times 10^{-2}$$

Com as reacções traduzidas pelo esquema 4 chega-se a valores de  $k_1$  e de  $k_2$  que diferem cerca de 20 %; com as reacções 3 o afastamento corresponde a uma percentagem superior à precedente.

Não obstante uma certa ressalva, quanto ao limite do erro de cada valor de  $k$  (constante de equilíbrio), podemos tirar uma conclusão: nas soluções 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico e que encerrem ruténio III, é de crer que se passem as reacções indicadas pelo esquema 5. Como consequência, retira-se que nessas soluções existem as espécies  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$  e  $\text{RuCl}_6^{3-}$ .

Outras experiências estão em curso, para melhor se caracterizar estas espécies químicas.

## 5 — CONCLUSÕES

O ruténio III em soluções 6,46 M e 6,36 M em ácido clorídrico distribui-se pelos complexos  $\text{RuCl}_6^{3-}$  e isómeros «cis» e «trans» de  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})_2\text{Cl}_4^-$  que foram identificados por via espectrofotométrica. Pelas sucessivas modificações dos espectros reconheceu-se que entre aquelas espécies rapidamente se atinge um equilíbrio; e, fazendo uma análise matemática das curvas de equilíbrio, determinaram-se as percentagens com que intervêm aqueles complexos na mistura. Nenhum outro complexo de ruténio III ocorre naquelas soluções. Nas soluções 5,50 M em ácido clorídrico, além das espécies já indicadas, também se encontra o complexo  $\text{Ru}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_5^{2-}$ . Apresentaram-se hipóteses sobre as reacções que se passam nas soluções de ruténio III fortemente clorídricas; determinaram-se valores das constantes de equilíbrio; e, pela proximidade desses valores, também se determinou a de maior probabilidade entre elas.

## SUMMARY

*The behaviour of the ruthenium III has been studied in solutions 6.46, 6.36 and 5.50 M in hydrochloric acid. The concentrations of the complex species existing in the equilibrium have been calculated by mathematical means applied to spectrophotometric experimental data. The equilibrium established between the complexes of the 6.46 M and 6.36 M solutions has been presumed, attending to the proximity of the calculated values of the equilibrium constant.*

## BIBLIOGRAFIA

1. Remy, H. e Luhrs, A., *Ber.*, **61B**, 917 (1928).
2. Charonnat, R., *Ann. Chim. (Paris)*, **16**, 5 (1931).
3. Cardoso, M. F. L., Marques, B. E. e Miranda, C. A. F. de, «Spectrophotometric Study of Ruthenium Tetroxide Solutions in Concentrated Hydrochloric Medium». Trabalho não publicado.
4. Cardoso, M. F. L., Marques, B. E. e Miranda, C. A. F. de, «Direct Estimation of Ruthenium in Hydrochloric Solutions». Trabalho não publicado.
5. Joergensen, C., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 518 (1956).
6. Fine, D. A., «Thesis», Univ. Calif. Doc. U. C. R. L., 9059, 1960.