

SULFETOS: POR QUE NEM TODOS SÃO INSOLÚVEIS?#

Cláudia Rocha Martins, Luciana Almeida Silva e Jailson Bittencourt de Andrade*

Instituto de Química, Universidade Federal da Bahia, Campus de Ondina 40170-290 Salvador – BA, Brasil

Recebido em 22/6/10; aceito em 8/9/10; publicado na web em 3/11/10

SULFIDES: WHY ARE NOT ALL INSOLUBLE? The solubility of sulfides is discussed in this article based on the factors that can influence this property, such as predominant type of chemical bonds and structures formed in many compounds. For soluble sulfides, considerations are made on the thermodynamic parameters and the acid-base equilibrium, since the sulfide anion is extensively hydrolyzed in aqueous solutions. On the other hand, for the insoluble sulfides, the discussion concerned the influence of structural factors that will be determinant for the low solubility.

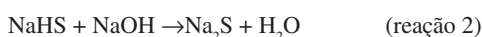
Keywords: solubility; ionic sulfides; transition metal sulfides.

INTRODUÇÃO

Ao contrário dos nitratos,¹ os sulfetos, compostos formados pelo enxofre e um grande número de elementos químicos, são conhecidos de maneira geral pela baixíssima solubilidade. Na verdade, tais compostos apresentam valores de solubilidade em água que variam de mais de cem ordens de grandeza: enquanto o sulfeto de sódio, Na₂S, é extremamente solúvel, o produto de solubilidade do sulfeto de bismuto, Bi₂S₃, é 1,0 x 10⁻⁹⁶. Tabelas de regras de solubilidade, normalmente encontradas em livros textos, trazem os sulfetos como compostos insolúveis, exceto os sulfetos dos íons NH₄⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e dos metais alcalinos.

A insolubilidade de muitos sulfetos é uma propriedade importante que permite a separação dos mesmos em diversos processos. Assim, por formar compostos insolúveis mesmo em meio ácido, com vários metais, a precipitação dos sulfetos é usada na “inativação” destes (por exemplo: mercúrio, chumbo, cobre).

Um dos métodos para fabricação do sulfeto de sódio,² substância inorgânica que atingiu importante papel na indústria química orgânica, envolve a saturação de uma solução de hidróxido de sódio com sulfeto de hidrogênio, de acordo com as reações:



Como os sulfetos de vários metais podem ser retirados da solução aquosa por filtração, é possível obter o produto desejado, Na₂S, com elevado grau de pureza.

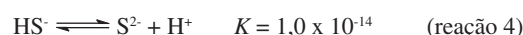
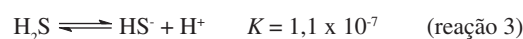
Uma das ilustrações mais interessantes em análise inorgânica qualitativa é encontrada na precipitação seletiva de sulfetos insolúveis: sulfeto de cobre (CuS, $K_{ps} = 8 \times 10^{-37}$) e sulfeto de zinco (ZnS, $K_{ps} = 1,2 \times 10^{-23}$) podem ser precipitados de uma solução contendo Cu²⁺ e Zn²⁺, por meio do controle da concentração do íon sulfeto, de maneira que o K_{ps} do CuS seja ultrapassado, mas não o do ZnS, os íons Cu²⁺ podem ser removidos deixando apenas os íons Zn²⁺ na solução.³

Mas o que torna grande parte dos sulfetos insolúvel?

Para responder tal questão, o texto a seguir faz uma análise dos fatores que estão relacionados com a solubilidade ou insolubilidade destes compostos.

SULFETOS: ESTRUTURA E LIGAÇÃO QUÍMICA

É comum encontrar em livros de química tabelas de regras de solubilidade para compostos iônicos (o tipo mais frequente é mostrado na Tabela 1), que apresenta uma série de compostos iônicos, classificando-os como compostos solúveis ou insolúveis em água. Como pode ser observado, na Tabela 1, os sulfetos são classificados como insolúveis, exceto os sulfetos dos íons NH₄⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ e dos metais alcalinos. No entanto, nem todos os sulfetos são compostos predominantemente iônicos.⁴ Somente os alcalinos e alcalinos terrosos formam sulfetos iônicos, sendo, juntamente com o sulfeto de amônio, os únicos sulfetos solúveis em água. Praticamente, somente o íon HS⁻ está presente em solução aquosa, devido ao baixo valor da segunda constante de dissociação do H₂S:



O íon S²⁻ está presente em soluções alcalinas concentradas, mas não pode ser detectado em soluções menos alcalinas que 8 mol L⁻¹ em NaOH devido à reação:⁴



Os sulfetos dos metais alcalinos e alcalinos terrosos cristalizam em retículo iônico simples como, por exemplo, o retículo da antifluorita para os sulfetos alcalinos (Figura 1), e o retículo do cloreto de sódio para os alcalinos terrosos.

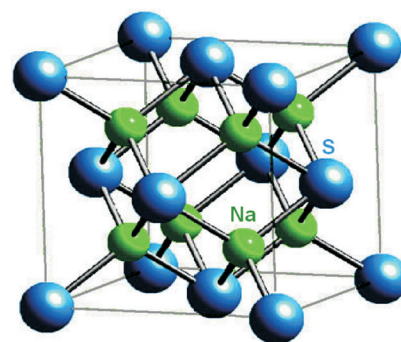


Figura 1. Estrutura cristalina do sulfeto de sódio, Na₂S

*e-mail: jailsong@ufba.br

#Artigo em homenagem ao Prof. Hans Vietler

Tabela 1. Regras de solubilidade para compostos iônicos em água a 298 K

Compostos solúveis	Exceções
Quase todos os sais de Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	
Haleto: Cl ⁻ , Br ⁻ e I ⁻	Haleto de Ag ⁺ , Hg ₂ ²⁺ e Pb ²⁺
Fluoretos	Fluoretos de Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺
NO ₃ ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , C ₂ H ₃ O ₂ ⁻	
Sulfatos	Sulfatos de Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Pb ²⁺ e Ca ²⁺
Ácidos inorgânicos	
Compostos insolúveis	Exceções
CO ₃ ²⁻ , PO ₄ ³⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ e CrO ₄ ²⁻	Sais de NH ₄ ⁺ e de cátions de metais alcalinos
Sulfetos	Sais de NH ₄ ⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ e de cátions de metais alcalinos
Hidróxidos e óxidos metálicos	Hidróxidos e óxidos de Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ e os cátions de metais alcalinos

Zinco e cádmio formam os sulfetos ZnS e CdS, com dois tipos de estrutura cristalina, a cúbica (blenda de zinco) e a hexagonal (wurtzita). Apesar de tais estruturas aparecerem na literatura, usualmente, em capítulos que tratam dos sólidos iônicos, sabe-se que estes modelos correspondem em todos os casos a uma simplificação: admite-se que a energia da rede de íons é o resultado da contribuição das forças eletrostáticas de atração ou repulsão, da energia de repulsão devido à superposição das nuvens eletrônicas, e de parcelas menores (van der Waals e energias vibracionais do ponto zero). No entanto, para muitas substâncias, as estimativas considerando o modelo iônico são bastante precisas, e a aproximação é aceitável.⁵

Os sulfetos dos metais de transição apresentam frequentemente estequiometrias peculiares, são polimórficos e muitos deles são metálicos ou semimetálicos no comportamento. Os sulfetos tendem a ser muito mais covalentes que os óxidos correspondentes e, frequentemente, não se observa analogia nas estequiometrias entre um sulfeto e um óxido de determinado metal. Na maioria dos casos em que um sulfeto e um óxido apresentam fórmulas empíricas idênticas, as estruturas são diferentes: por exemplo, o óxido de ferro(II), FeO, tem a estrutura cristalina do cloreto de sódio, enquanto o sulfeto de ferro(II), FeS, apresenta a estrutura do arseneto de níquel.

Além do sulfeto de ferro(II), FeS, sulfetos formados por outros metais de transição (por exemplo, CoS e NiS) adotam também a estrutura chamada estrutura do arseneto de níquel.⁴ Nesta estrutura cada átomo do metal é envolto octaédricamente por seis átomos de enxofre, porém cada átomo do metal também está próximo de outros dois átomos metálicos (Figura 2). A distância metal-metal varia de 260 a 268 pm nos sulfetos de ferro(II), FeS, de cobalto(II), CoS e de níquel(II), NiS. Estes valores indicam um considerável grau de ligação metal-metal, o que resulta o caráter de liga metálica ou semimetálica. Deve-se observar que tal estrutura, com a aproximação de íons positivos, não é a característica de um sal predominantemente iônico. O sulfeto de ferro(II) é um bom exemplo de um composto caracterizado como não estequiométrico. Sabe-se que em uma amostra de sulfeto de ferro a razão Fe/S com valor igual à unidade, raramente é encontrada, sendo registradas fórmulas tais como Fe₆S₇ e Fe₁₁S₁₂.

Uma outra classe de sulfetos de considerável importância são os dissulfetos que contêm unidades discretas S₂ como, por exemplo, FeS₂, CoS₂ e outros. São polimórficos e uma das estruturas assumidas é a pirita, que pode ser visualizada como sendo a estrutura do NaCl distorcida: os átomos de Fe ocupando posições do Na e os grupos S₂ posições do Cl, porém com distorções.

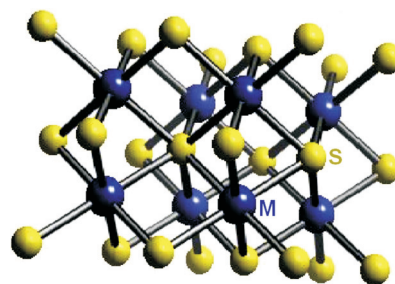


Figura 2. Estrutura cristalina dos sulfetos metálicos: M = Fe, Co ou Ni. Adaptada da ref. 12

A maior parte dos não metais ou semimetais também formam sulfetos que se não são moleculares, têm estruturas poliméricas envolvendo pontes de enxofre. Assim, o dissulfeto de silício consiste de cadeias infinitas de tetraedros SiS₄ (Figura 3). Nos sulfetos de antimônio e bismuto, Sb₂S₃ e Bi₂S₃, são formadas infinitas camadas com anéis, que são mantidas paralelas por fracas ligações secundárias (Figura 4).

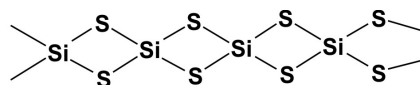


Figura 3. Representação da estrutura polimérica do SiS₄

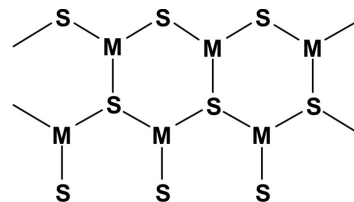


Figura 4. Representação da estrutura polimérica do Sb₂S₃ e do Bi₂S₃

A presença, portanto, de um caráter covalente ou até mesmo metálico nas ligações químicas existentes nos sulfetos sólidos, torna tais compostos insolúveis. Além disso, há também a possibilidade da formação de estruturas poliméricas, o que contribui mais ainda para a insolubilidade. Na Tabela 2 podem ser vistos valores de produtos de solubilidade para diversos sulfetos, indicando a baixa solubilidade destas espécies. Para os sulfetos nos quais ocorre a estrutura em cadeia, estes valores chegam a 1,6 x 10⁻⁹³ para o Sb₂S₃ e 1 x 10⁻⁹⁶ para Bi₂S₃.⁶

A DISSOLUÇÃO DE SUBSTÂNCIAS IÔNICAS

Uma solução se forma quando uma substância se dispersa de maneira uniforme em outra. O mecanismo de formação de soluções depende das intensidades relativas de forças atrativas: forças anteriores ao processo de dissolução, ou seja, forças atrativas entre as partículas do soluto e forças atrativas entre as partículas do solvente, bem como das forças que surgem entre as partículas do soluto e do solvente, durante o processo de dissolução. Dessa maneira, fatores tais como tamanho e carga dos íons, tamanho e polaridade das moléculas, forças dipolares e forças dispersivas, ligação de hidrogênio e temperatura devem ser considerados na análise e entendimento dos processos de dissolução.¹

No caso de compostos iônicos em água, quando a atração eletrostática entre os íons no retículo é superada, forma-se a solução. Os principais fatores capazes de operar em oposição às poderosas forças de atração eletrostáticas são: desordem, permissividade do meio e, principalmente, a força de atração entre as moléculas do solvente e

Tabela 2. Constantes do produto de solubilidade para sulfetos a 25 °C e energias de Gibbs de dissolução calculadas a partir de K_{ps}

K_{ps}	Substância	$\Delta_{sol}G^\circ / \text{kJ mol}^{-1}$	Raio do cátion / pm
$7,0 \times 10^{-16}$	MnS	86,5	91
$4,0 \times 10^{-19}$	FeS	105,0	82
$3,0 \times 10^{-21}$	NiS	117,1	69
$5,0 \times 10^{-22}$	CoS	121,5	82
$1,2 \times 10^{-23}$	ZnS	130,8	83
$1,0 \times 10^{-28}$	CdS	159,7	103
$7,0 \times 10^{-29}$	PbS	160,6	86
$8,0 \times 10^{-37}$	CuS	205,9	72
$5,5 \times 10^{-51}$	Ag_2S	286,7	113
$1,6 \times 10^{-54}$	HgS	306,9	112
$1,0 \times 10^{-70}$	SnS_2	399,3	74
$1,6 \times 10^{-93}$	Sb_2S_3	529,4	89
$1,0 \times 10^{-96}$	Bi_2S_3	547,7	96

Fontes: ref. 3 e 6.

os íons do soluto. Sendo assim, a capacidade de dissolução de um sal é fortemente influenciada pela entalpia de dissolução, isto é, o calor envolvido na dissolução do soluto em um dado solvente à pressão constante, sendo determinada pelo balanço energético:

$$\Delta_{sol}H = \Delta H(\text{soluto-solvente}) + \Delta H(\text{soluto-soluto}) + \Delta H(\text{solvente-solvente})$$

Apesar da intensidade da interação soluto-soluto (íon-íon) ser maior do que a da interação solvente-solvente (dipolo-dipolo) e do que a da interação soluto-solvente (íon-dipolo), o elevado número de interações íon-dipolo, que atua em cada íon, pode compensar a força de atração eletrostática que mantém os íons unidos no retículo. Além disso, a interação solvente-solvente nas adjacências do íon torna-se desprezível quando comparada às outras. Sendo assim, grande parte dos compostos iônicos apresenta elevada solubilidade em água.

O processo de dissolução de um sal pode ser representado através de um ciclo energético (Born-Haber), resumindo-se ao somatório de apenas duas etapas de energia, ao se considerar a magnitude das interações solvente-solvente desprezível: uma das etapas corresponde à energia de rede (ΔH_{rede}), definida como a entalpia de reação para a formação de um gás de íons a partir do sólido cristalino,^{1,3} a outra etapa corresponde ao processo de solvatação dos íons ($\Delta_{\text{sol}}H$). Como a primeira etapa é energeticamente desfavorável ao processo e a segunda é favorável, a variação de entalpia na dissolução de um sal poderá ser negativa ($\Delta_{\text{sol}}H < 0$), se a entalpia de solvatação superar a energia de rede, verificando-se nesse caso um aumento de temperatura. Porém, para muitos compostos iônicos, observa-se um processo de dissolução endotérmico ($\Delta_{\text{sol}}H > 0$), nos casos em que a entalpia de solvatação não é suficiente para superar as forças de atração entre os íons. Nesse caso, a solução necessita realizar trabalho (w) para vencer as forças de atração entre os íons, retirando energia do próprio sistema, o que ocasiona uma diminuição de temperatura. No caso da dissolução endotérmica, o fator que favorece a solubilidade é o aumento da desorganização do sistema, ou seja, o fator entrópico. Quando os íons migram do sólido para a solução, ocorre um aumento de desordem, apesar de também ocorrer uma reorganização das moléculas do solvente com a solvatação dos íons (discussão ilustrada na ref. 1: Esquemas 1, 2 e 3).

A carga e o tamanho dos íons têm influência significativa tanto na energia de rede quanto na energia de solvatação. Quando a distância

de equilíbrio de separação dos íons é alcançada, o valor da energia de rede pode ser calculado pela expressão:^{1,7,8}

$$E_r = -\frac{ANZ^+Z^-e^2}{4\pi\epsilon_0 r_0} \left(1 - \frac{1}{n}\right) \quad (1)$$

onde: E_r = energia de rede; Z^+ e Z^- = número de carga dos íons; e = carga do elétron = $1,6 \times 10^{-19}$ C; ϵ_0 = permissividade do vácuo = $8,5 \times 10^{-12}$ C² J⁻¹ m⁻¹; r_0 = distância de separação dos íons; A = constante de Madelung; N = constante de Avogadro; n = expoente de Born.

A energia de rede apresentará maiores valores para sais com íons semelhantes em tamanho, principalmente se forem pequenos com carga elevada. Cátions muito maiores que ânions ou vice-versa, levam a uma redução do valor da energia de rede.

A energia de solvatação total é dada pela soma da energia de solvatação dos dois íons e está relacionada com a natureza dos mesmos e com a habilidade do solvente em interagir com os íons: quanto mais polar for o solvente, maior será sua capacidade de interagir com o íon, e quanto menor for o íon e maior a carga, maior será a força e o número de interações com as moléculas do solvente.

Com relação ao fator entrópico, este também é influenciado pelo tamanho e carga dos íons: a variação de entropia associada à dissolução de compostos iônicos em solventes muito polares como a água pode ser positiva ou negativa. Além do aumento da desordem esperado quando os íons migram do estado sólido para a solução, ocorre também um aumento de organização das moléculas do solvente quando os íons são solvatados, e a parcela negativa associada à variação de entropia pode se tornar mais importante do que a parcela positiva. Mais detalhes sobre essa discussão podem ser encontrados na ref. 1.

A SOLUBILIDADE DOS SULFETOS

As energias reticulares dos sulfetos dos metais alcalinos podem ser vistas na Tabela 3. Os valores decrescem de cima para baixo no grupo, obedecendo à tendência observada geralmente para os sais do grupo 1. Um decréscimo na energia reticular favorece um aumento na solubilidade, porém nesse sentido ocorre também um decréscimo na energia de hidratação (Tabela 4). No processo de hidratação do íon metálico, ocorre a formação de duas camadas de hidratação distintas. Na primeira, as moléculas de água interagem diretamente com o íon, podendo formar um aquocomplexo no caso de íons de metais de transição. Uma segunda camada de hidratação, envolvendo ligações de hidrogênio entre moléculas de água da primeira e da segunda camadas, contribui para aumentar o grau de hidratação dos íons que é intensificado com o seu poder polarizante. A intensidade dessas forças é inversamente proporcional à distância, isto é, ao tamanho do íon metálico, portanto, a hidratação secundária diminui do lítio ao célio, explicando porque o Li^+ é o íon mais fortemente hidratado deste grupo. O decréscimo na energia de hidratação favorece uma diminuição na solubilidade. Como a variação na energia de hidratação é geralmente mais pronunciada que a variação da energia reticular, para a maioria dos sais dos metais alcalinos, a solubilidade diminui do Li ao Cs. Livros textos de química inorgânica informam que a solubilidade para todos os sais dos metais alcalinos decresce à medida que se desce no grupo, exceto para os fluoretos e carbonatos, pois para estes a energia reticular apresenta maior variação quando comparada à energia de hidratação. No caso dos sulfetos, de maneira geral, observa-se também que o decréscimo na energia reticular é mais pronunciado do que o decréscimo na energia de hidratação (Tabelas 3 e 4) e, portanto, a solubilidade deve aumentar do Li ao Cs, uma vez que o fator entrópico também contribui favoravelmente neste sentido, ou seja, a entropia dos cátions hidratados aumenta do Li^+ ao Cs^+ .

Tabela 3. Energias reticulares de alguns sulfetos

Sal	$\Delta H^\circ_{\text{rede}} / \text{kJ mol}^{-1}$
Li ₂ S	2464
Na ₂ S	2192
K ₂ S	1979
Rb ₂ S	1929
Cs ₂ S	1892
CaS	3037
SrS	2894

Fontes: ref. 9 e 10

As energias reticulares dos sulfetos solúveis dos metais alcalinos terrosos (cálcio e estrôncio) são maiores do que as dos alcalinos (Tabela 3), devido ao efeito do aumento da carga do cátion, como pode ser evidenciado na Equação de Born-Landé (Equação 1). Por outro lado, estes íons têm valores de energias de hidratação (-1657 kJ mol⁻¹ para o Ca²⁺ e -1524 kJ mol⁻¹ para o Sr²⁺) cerca de quatro vezes maiores do que a dos íons alcalinos (Tabela 4), o que compensa o aumento na energia reticular e favorece a solubilidade.

Tabela 4. Propriedades termodinâmicas de alguns cátions

Cátion	Raio do cátion / pm	$\Delta H^\circ_{\text{hid}} / \text{kJ mol}^{-1}$	S° / J K mol ⁻¹
Li ⁺	78	-558	12,2
Na ⁺	98	-444	59,0
K ⁺	138	-361	101,2
Rb ⁺	149	-305	121,8
Cs ⁺	165	-298	132,1
Ca ²⁺	106	-1657	-56,2
Sr ²⁺	127	-1524	-9,6

Fontes: ref. 1 e 9

Com relação ao fator entrópico, a contribuição favorável para o processo de dissolução é mais pronunciada para os cátions maiores, como pode ser visto pelos valores mais positivos das entropias dos cátions hidratados para os íons alcalinos. (Tabela 4). Cátions maiores provocam uma menor organização das moléculas de água, o que explica o aumento da entropia. Os cátions dos metais alcalinos terrosos, por serem menores e apresentarem maior carga, isto é, maior relação carga/raio, provocam maior organização das moléculas de água, apresentando inclusive valores negativos para as entropias. Da mesma forma, o ânion sulfeto, por apresentar uma carga maior e alta afinidade pela água, provoca uma maior organização das moléculas de água em seu entorno, o que desfavoreceria o processo de dissolução do ponto de vista entrópico (S° = -14,6 J K⁻¹mol⁻¹).¹¹ No entanto, devido à extensa hidrólise do ânion sulfeto, o ânion presente nas soluções é o HS⁻, o qual apresenta uma relação carga/raio menor, resultando em uma menor organização das moléculas de água nas vizinhanças. Como consequência, a entropia deste íon hidratado é consideravelmente maior (S° = +62,08 J K⁻¹ mol⁻¹),¹¹ contribuindo favoravelmente para o processo. A falta de disponibilidade de dados experimentais de energia de hidratação do íon sulfeto, praticamente inexistente em soluções aquosas com concentrações de hidróxido inferiores a 8 mol L⁻¹, não permitiu a determinação dos valores de energia de Gibbs de dissolução a partir de dados de entalpia e entropia para os sulfetos solúveis. Deste modo, qualquer tentativa de utilização de argumentos termodinâmicos para prever a solubilidade dos sulfetos deve levar em conta um processo complexo de dissolução e hidrólise ocorrendo simultaneamente. No en-

tanto, as energias de Gibbs de dissolução de sulfetos insolúveis podem ser estimadas a partir dos produtos de solubilidade ($\Delta_{\text{sol}} G^\circ = -RT \ln K_{\text{ps}}$) (Tabela 2); mesmo nestes casos, deve-se considerar que a hidrólise desloca o equilíbrio de solubilidade no sentido de formação dos íons, aumentando o K_{ps}. Pode-se perceber também que não existe uma relação direta entre tamanho do íon (ou relação carga/raio) e energia de Gibbs, uma vez que, no caso dos sulfetos com predominância de ligações covalentes, diversos fatores estruturais, tais como ligação metal-metal, estruturas poliméricas envolvendo pontes de enxofre e formação de cadeias infinitas devem influenciar fortemente no processo de dissolução.

CONCLUSÕES

O enxofre forma, com um grande número de elementos químicos, compostos conhecidos pela baixa solubilidade. Os íons Ca²⁺, Sr²⁺ e os íons de metais alcalinos formam sulfetos solúveis, sendo a ligação química, nesses compostos, predominantemente iônica. Nos sulfetos insolúveis (metais de transição, ametais e semimetais), a ligação tende a ser mais covalente, podendo haver um considerável grau de ligação metálica, devido à proximidade dos átomos metálicos no retículo. A ocorrência de estruturas poliméricas também contribui para a insolubilidade destes compostos, chegando o produto de solubilidade ao valor 1 x 10⁻⁹⁶ para espécies como o Bi₂S₃.

A análise da solubilidade dos sulfetos iônicos deve considerar, além de parâmetros termodinâmicos, tais como energia reticular, energia de hidratação e variação de entropia, o fato de que o ânion sulfeto S²⁻ se encontra extensamente hidrolisado. Desta maneira, o entendimento quantitativo do processo de dissolução dos sulfetos deve combinar solubilidade com equilíbrio ácido-base de Bronsted, já que o ânion S²⁻ se comporta como uma base forte, resultando em soluções onde, praticamente, apenas o íon HS⁻ está presente.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. S. Cunha (UFBA) por valiosas sugestões e ao Prof. W. Lopes pelo auxílio na elaboração das figuras.

REFERÊNCIAS

- Silva, L. A.; Martins, C. R.; de Andrade, J. B.; *Quim. Nova* **2004**, *27*, 1016.
- Shreve, R. N.; Brink Jr., J. A.; *Indústrias de Processos Químicos*, 4ª ed., Ed. Guanabara Dois S. A.: Rio de Janeiro, 1980.
- Russel, J. B.; *Química Geral*, 2ª ed., Makron Books: São Paulo, 1994, vols. 1 e 2.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Murillo, C. A.; Bochmann, M.; *Advanced Inorganic Chemistry*, 6ª ed., Wiley: New York, 1999.
- Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; *Química Inorgânica*, Livros Técnicos e Científicos: Rio de Janeiro, 1978.
- Bronw, L. S.; Holme, A. H.; *Química Geral Aplicada à Engenharia*, Cengage Learning Edições Ltda: São Paulo, 2009.
- Lee, J. D.; *Química Inorgânica não tão Concisa*, tradução da 5ª ed. inglesa, Ed. Edgard Blücher: São Paulo, 1999.
- Huheey, J. E.; Keiter, E. A.; Keiter, R. L.; *Inorganic Chemistry: Principles of Structure and Reactivity*, 4ª ed., Harper Collins College Publishers: New York, 1993.
- Lide, D. R. Em *Handbook of Chemistry and Physics*; Lide, D. R.; Craig, N. C., eds.; 78ª ed., CRC Press, Inc: Cleveland, 1997-1998.
- Emelús, H. J.; Sharpe, A. G.; *Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry*, Academic Press: New York, 1965.
- Atkins, P.; de Paula, J. B.; *Atkins Físico-Química*, 7ª Ed., Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A.: Rio de Janeiro, 2002.
- http://www.webelements.com/compounds/cobalt/cobalt_sulphide.html, acessada em Junho 2010.