SÍNTESE, COMPLEXOMETRIA, ANÁLISE TÉRMICA E CONDUTÂNCIA MOLAR DOS CLORETOS DE LANTÂNIO, NEODÍMIO E ÉRBIO HIDRATADOS

SYNTHESIS, COMPLEXOMETRY, THERMAL ANALYSIS AND MOLAR CONDUCTANCE OF LANTHANUM CHLORIDE, NEODYMIUM AND ERBIUM HYDRATED

COSTA, Luiz Henrique Medeiros da; LIMA, Francisco José Santos;
e SILVA, Ademir Oliveira da

Universidade Federal do Rio Grande do Norte – Instituto de Química
Natal, RN – CEP 59072-970, Campus Universitário

* Autor correspondente
e-mail: limafjs@yahoo.com

Received 16 December 2011; received in revised form 16 December 2011; accepted 06 September 2012

RESUMO

Os cloretos de lantânio, neodímio e érbio foram preparados a partir dos seus respectivos óxidos em suspensão aquosa com adição lenta de ácido clorídrico e posteriormente colocados em dessecador. Os compostos foram caracterizados através da titulação complexométrica com EDTA, termogravimetria (TG) e condutância molar. As curvas TG foram realizadas em ar sintético e verificamos suas estabilidades térmicas, e o processo de decomposição térmica. Os resultados obtidos pela titulação e pela TG possibilitaram estabelecer a estequiometria dos complexos, que se apresentaram como: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. A condutância molar, em água, nos informou um tipo de eletrólito 1:3, evidenciando que os íons cloretos não estão coordenados ao lantanídeo e se encontram fora da esfera de coordenação nestes sais complexos.

Palavras-Chave: cloretos de lantanídeos, sais complexos, condutância molar.

ABSTRACT

The lanthanum, neodymium and erbium chlorides were prepared from your respective starting oxides in aqueous suspension with slow addition of hydrochloric acid and later placed in desiccator. The compositions were characterized through of the complexometric titrations with EDTA, thermogravimetry (TG) and molar conductance. The TG curves were accomplished in synthetic air and we verified your thermal stabilities, and the process of thermal decomposition. The results obtained by the titration and for TG they made possible to establish the stoichiometry of the compounds that came as: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. The molar conductance, in water, informed us a type of electrolyte 1:3, evidencing that the ions chlorides is not coordinated to the lanthanides and they are out of the coordination sphere in these complex salts.

Keywords: lanthanides chloride, complexes salts, molar conductance

Introdução

Lantanídeos

Recebem o nome de lantanídeos, lantanóides, ou ainda terras-raras, o conjunto ou série de elementos localizados no período 6 da tabela periódica com números atômicos que vão do lantânio (La, Z = 57) ao lutécio (Lu, Z =

71). Juntamente com os actínídeos, esse conjunto constitui os elementos de transição interna. [LEE, 1996; Heslop, 1973; COTTON, 1988; HUHEY, 1983; Greenwood, 1986; Hart, 1987; Shriver, 1994].

O nome é derivado do elemento químico que inicia a sequência, o lantânio, sendo que o termo terra-rara foi usado, inicialmente, para descrever qualquer óxido de ocorrência pouco conhecida. Com um total de quinze componentes, os elementos deste grupo possuem propriedades físicas e químicas semelhantes às do lantânio, justificando assim o nome com que são designados. Na tabela periódica, os lantanídeos estão situados abaixo da lista convencional, ao lado dos actínídeos, formando uma tabela mais bem distribuída. Algumas tabelas situam este conjunto entre os elementos bário (Ba) e háfnio (Hf), tornando a tabela muito mais longa. Os lantanídeos, quando puros, são brilhantes e de coloração prateada. Em alguns casos, o contato com o oxigênio do ar faz com que sejam reduzidos a pó em poucos dias. [MOELLER, 1975]

Segundo recomendações da IUPAC (União Internacional de Química Pura e Aplicada), usa-se o termo lantanídeo para designar os elementos do lantânio ao lutécio e terras raras quando aos lantanídeos são incluídos o escândio (Sc, Z = 21) e o ítrio (Y, Z = 39) [Leigh, 1990].

Suas propriedades físicas e químicas variam significativamente quando as substâncias derivadas das terras-raras apresentam impurezas quando combinam com outros elementos, principalmente no que se refere a seus pontos de fusão e ebulição. [MOELLER, 1975]

Descobriu-se na Suécia do final do século XVIII uma série de minerais que receberam a denominação de terras-raras e compreendiam elementos químicos de características peculiares. Os terras-raras começaram a ser isolados a partir de 1839, quando C. G. Mosander isolou o cério e o lantânio, e mais tarde, em 1843, o ítrio, o térbio e o érbio. [MARTINS et.al., 2005]. Outros onze elementos foram isolados até o início do século XX, e finalmente em 1945, cientistas americanos observaram e isolaram o promécio a partir de produtos de fissão do urânio-235. A estrutura atômica desses elementos,

conhecidos posteriormente como lantanídeos, foi explicada após a descoberta do conceito de orbitais. Os lantanídeos apresentam propriedades químicas semelhantes e seu raio atômico vai diminuindo conforme aumenta o número atômico, porém em variações não muito grandes. [LEE, 1996].

A industrialização dos lantanídeos começa com o seu emprego na fabricação de camisas de lampiões. Suas propriedades vão se tornando mais conhecidas e seus compostos são cada vez mais utilizados, como na produção de ligas pirofóricas para isqueiros, baterias recarregáveis e aplicações metalúrgicas diversas. Hoje em dia o uso dos lantanídeos é bastante diverso, como por exemplo, matéria-prima de catalisadores destinados ao tratamento de emissões automotivas e no craqueamento do petróleo. São ainda empregados na fabricação de lasers e em materiais luminescentes, lâmpadas fluorescentes e tubos de raios catódicos de aparelhos de televisão, além de outros usos semelhantes. Deste grupo, o que encontra maior aproveitamento atualmente é o cério [Zinner, 1982].

Metodologia

Foram sintetizados os cloretos de terra raras (de Lantânio, de Érbio e de Neodímio) a partir dos seus respectivos óxidos, em suspensão aquosa, com adição lenta de ácido clorídrico concentrado (reação 1:10), em excesso, sob agitação constante, e em seguida deixado para secar em banho-maria a uma temperatura de 60 °C, até a formação de cristais. Posteriormente, foi colocado no dessecador a fim de secar o sal para retirar a umidade presente, segundo procedimento já utilizado [MELO *et al.*, 2009].

Após a síntese dos cloretos, foram realizadas algumas caracterizações. As técnicas utilizadas foram a titulação complexométrica com EDTA, a análise termogravimétrica e a condutância molar.

Em primeiro lugar foi feita a titulação complexométrica com EDTA. Foi utilizada uma solução tampão de ácido acético-acetato de sódio com pH 5.8, alaranjado de ortoxilenol

(como indicador) e piridina (como agente complexante auxiliar). Essa titulação tem por finalidade nos fornecer a estequiometria dos compostos sintetizados, através da análise direta do teor de metal. Com os resultados da titulação foram calculadas as massas molares dos compostos e a quantidade de água na esfera de coordenação do metal. Com o volume do titulante EDTA, foi possível estipular as estequiometrias dos compostos, a partir das equações:

i) Massa molar da amostra

$$M_{am} = m_{am} / [N_{edta} \cdot V_{edta} (L)]$$

ii) Número de mols de água de hidratação

$$nH_2O = [M_{am} - M_{sal\ anidro}] / M_{H_2O}$$

onde, m_{am} é a massa da amostra titulada com EDTA, N_{edta} e V_{edta} são respectivamente a concentração normal (normalidade) e o volume em litros gasto do titulante, $M_{sal\ anidro}$ é a massa molar do sal anidro, M_{H_2O} é a massa molar da água [MELO *et al.*, 2009].

Em segundo lugar, foi realizada a termogravimetria, que é uma técnica termoanalítica na qual a variação de massa da amostra (perda ou ganho) é determinada em função da temperatura ou do tempo, enquanto a amostra é submetida a uma programação controlada de temperatura. As curvas termogravimétricas foram feitas através do equipamento Shimadzu TGA-50H com uma razão de aquecimento de $10^\circ C\ min^{-1}$, sob atmosfera dinâmica de ar sintético. Com os resultados obtidos foi feito os cálculos das porcentagens de perda de massa em função da temperatura.

Seguidamente, foi utilizada a técnica de caracterização: por condutância molar, através de um condutivímetro digital QUIMIS, modelo Q405, para medir a condutividade dos compostos e do solvente (água deionizada), realizada a uma temperatura de $25^\circ C$, segundo método descrito por Geary [GEARY, 1971], que foi repetida em triplicata.

Na condutância, obtivemos primeiro, o valor da constante de célula (K_c) do equipamento, por meio de uma solução padrão de KCl $0,1\ mol/L$. Em seguida, realizamos as medidas das condutâncias dos sais complexos.

O uso de medidas de condutância eletrolítica é de grande aplicação como informação de partida, para a elucidação da provável estequiometria e simetria de um dado complexo. A partir da determinação da interação entre o cátion metálico e o ânion, obtidos em soluções com solventes específicos, pode-se, com a estequiometria proposta, avaliar a possibilidade de coordenação dos ligantes e estimar, em alguns casos, a possível estequiometria dos compostos [GUTTMAN, 1976]. Segue abaixo o desenvolvimento dos cálculos realizados.

A resistência R de um condutor uniforme com uma seção transversal é proporcional ao comprimento l e inversamente proporcional a seção transversal da área A do condutor, segundo a Equação 1.

$$i) \quad R = \rho \cdot l / A = (1 / \kappa) \cdot l / A = 1 / L \quad \text{Eq. 1}$$

A constante da substância ρ , é conhecida como resistência específica ou resistividade, κ é a condutância específica ou condutividade e L a condutância, que é o inverso da resistência ($L = 1/R$). A relação l/A , é conhecida como constante da cela e possui dimensão cm^{-1} . Normalmente usa-se ρ para condutores metálicos e κ para eletrólitos. Desta forma a condutividade para uma solução de eletrólitos é dada pela Equação 2, onde κ tem dimensões: $\Omega^{-1} cm^{-1}$. No sistema SI o símbolo para condutância é S (Siemens) e a unidade de condutividade é Siemens por metro ($S\ m^{-1}$). Onde $1\ S = 1\ \Omega^{-1}$ [ATKINS, 1990]

$$ii) \quad L = \kappa \cdot A / l = \kappa \cdot 1 / K_c \quad \text{Eq. 2}$$

Ao medir a condutividade de uma solução, as dimensões da célula (comprimento e área entre os eletrodos) podem ser determinadas. Contudo, a célula é normalmente calibrada com uma solução de condutividade conhecida e a razão da medida da condutividade a ser tabulada da solução conhecida fornece diretamente a razão do

comprimento pela seção transversal da célula

I/A. Esta razão é também conhecida como a constante da célula e é determinada usando soluções de KCl de condutividade conhecidas. [ATKINS, 1990]

De acordo com a Equação 2 a condutância L registrada no equipamento é multiplicada pelo inverso da constante da célula. A condutividade do solvente é diminuída da condutividade da solução determinada.

A condutividade não é apropriada para comparar eletrólitos devido a forte dependência em relação a concentração dos mesmos. Para este propósito é melhor determinar a condutividade molar (Λ_M). Esta é determinada a partir da constante de célula K_c e da concentração molar M da substância na solução eletrolítica conforme Equação 3. [MOORE, 1976].

$$\text{iii)} \quad \Lambda_M = (L_{\text{solu}} - L_{\text{solv}}) \cdot K_c \cdot 10^3 / M \quad \text{Eq. 3}$$

onde:

Λ_M - Condutância Molar ($\text{S cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)

L_{solu} - Condutância Molar da solução (Siemens - S)

L_{solv} - Condutância Molar do solvente (Siemens - S)

K_c - Constante de célula (cm^{-1})

M - Concentração Molar da solução (Mol/L)

Resultados e Discussões:

De acordo com os resultados obtidos pela titulação complexométrica com EDTA e pela análise térmica, mostrados na tabela 1. Foi possível estabelecer a estequiometria dos cloretos de lantânio, de neodímio e de érbio.

Analisando as curvas termogravimétricas observamos de um modo geral, que as primeiras perdas da decomposição dos complexos de lantanídeos se devem a saída das moléculas de águas que estão na esfera de coordenação. Essas perdas começam aproximadamente em 118°C e se

estendem até 270°C , onde ocorrem as perdas de moléculas de água que estão ligadas mais fortemente. Após essa etapa, para os compostos de cloreto de lantânio e cloreto de neodímio, foi proposto que há reação com oxigênio molecular proveniente do ar sintético, com formação de oxicloretos como resíduo, e saída parcial de cloro como cloro molecular. Em relação ao cloreto de érbio, após a etapa das perdas de moléculas de água, seguiu-se uma etapa na qual há formação de um resíduo misto de oxicloreto de érbio e cloreto de érbio anidro, atribuído pelos cálculos, finalizando com a formação do resíduo misto de oxicloreto de érbio e óxido de érbio na última etapa como resíduo e saída parcial de cloro molecular.

Com esta proposta de análise pelas curvas TG, e juntamente com as atribuições da complexometria, concluímos que os sais complexos apresentam as seguintes fórmulas: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, conforme apresentado nas tabelas figuras 1, 2 e 3, respectivamente.

Como foi citado acima, o uso da técnica de condutância molar, é bastante útil para a elucidação da estequiometria e simetria dos compostos. De acordo com os resultados obtidos e comparados com a literatura, observou-se que os cloretos de terras raras podem ser classificados como tipo de eletrólitos 1:3, tal como mostrado na Tabela 3. Comparando os resultados com a literatura, podemos inferir que esses sais complexos têm um comportamento típico de eletrólito 1:3, pois eletrólitos do tipo 1:1 temos como exemplo o composto: $\text{PtCl}_4 \cdot 3\text{NH}_3$, do qual há apenas um cloreto fora da esfera de coordenação. Já para eletrólitos do tipo 1:2 temos o composto $\text{CoCl}_2 \cdot 5\text{NH}_3$, onde há dois cloretos fora da esfera de coordenação. Nos cloretos de terras raras, temos todos os cloretos, que são três, fora da esfera de coordenação, levando-nos a classificar como eletrólitos 1:3. Por fim, temos como exemplo de eletrólitos 1:4 o complexo $\text{PtCl}_4 \cdot 6\text{NH}_3$, possuindo todos os cloretos na valência primária (iônicos e por isso não coordenados). Portanto, comparando os resultados obtidos com a tabela pesquisada na literatura, há concordância com o proposto.

Conclusões:

De acordo com os resultados, a síntese e caracterização dos cloretos de terras raras foram satisfatórias. Os sais apresentaram as cores características dos metais utilizados, sendo os compostos bastante higroscópicos. Foram devidamente recristalizados, utilizando a bomba de vácuo para retirar a umidade presente. Para a caracterização dos sais foram utilizadas as técnicas de titulação complexométrica com EDTA, termogravimetria (TG) e condutância molar. As análises permitiram inferir a estequiometria dos sais de lantanídeos, apresentada na Tabela 1 que estão em conformidade com as propostas das curvas TG mostradas nas Figuras 1, 2 e 3, indicando as seguintes estequiometrias: $\text{LaCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ErCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Os resultados da condutância molar em solução aquosa revelaram que os sais hidratados apresentaram um comportamento típico de eletrólitos 1:3, quando comparados com as medidas experimentais já relatadas pela literatura pesquisada [LEE, 1999] e citadas nas Tabelas 2. A importância da síntese e caracterização destes compostos, se deve a utilização destes sais complexos, como compostos de partida para a formação de sistemas conversores de luz [ATKINS, 1981; PITZER, 1965; BERRY *et al.*, 1980; ATKINS, 1983; THOMPSON, 1979; SINHA, 1982].

Agradecimentos:

À PROPESQ pelo incentivo à pesquisa fundamental e aplicada e ao CNPq pela bolsa de iniciação científica concedida.

Referências Bibliográficas:

- 1 - ATKINS, P. W., 1983 - Molecular Quantum Mechanics - 2ª Ed., Oxford University Press - Printed in Great Britain.
- 2 - ATKINS, P. W., 1990 - Physical Chemistry, 4th Ed. Oxford University Press.
- 3 - ATKINS, P. W. 1991 - Quanta - 2ª Ed. Oxford University Press, New York.
- 4 - BERRY, R. S. RICE, S. A. AND ROSS, J., 1980 - Physical Chemistry - John Wiley Sons, New York.
- 5 - COTTON, F. A. AND WILKINSON, F. R. S., 1988 - Advanced Inorganic Chemistry. A Comprehensive Text. - 5ª Ed., Ch.20, 955-

- 79 (Ln) e Ch. 21, 980-1017 (An), Wiley-Interscience Publication, New York.
- 6 - GEARY W. J., 1971. - The Use Of Conductivity Measurements In Organic Solvents For The Characterization Of Coordination Compounds - Coord. Chem. Rev., 81-122.
- 7 - GREENWOOD, N. N. AND EARNSHAW, A., 1986 - Chemistry of The Elements - Ch.20, 1102-10, 3ª Ed., Pergamon Press, Printed in Great Britain.
- 8 - GUTTMAN, V., 1976 - Empirical Parameters for Donor and Acceptor Properties of Solvents. Eletrochim. Acta 21, 661-70.
- 9 - HART, F. A., 1987 - Scandium, Yttrium and The Lanthanides - Comprehensive Coordination Chemistry - Ed. Sir Geoffrey Wilkinson, F. R. S. - 1ª Ed., Vol. 3 - Main Group Early Transition Elements, Ch. 39, 1059-1127, Pergamon Press, 1ª Ed., Oxford, England.
- 10 - HESLOP, R. B. et ROBINSON, P. L. 1973 - Chemie Inorganique, Ch.32, 648-56 (Ln) e Ch.33, 657-74, (An) - Flammarion, printed in France.
- 11 - HUHEY, J. E., 1983 - Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity - Ch.16, 795-820, 3ª Ed., Harper International SI Ed., New York.
- 12 - LEE, J. D., 1996 - Química Inorgânica Não Tão Concisa. Ed. Edgard Blucher LTDA, SP.
- 13 - LEIGH, G. J., 1990 - Em IUPAC Nomenclature of Inorganic Chemistry, Recommendations 1990 e Leigh, G. J., ed.; Blackwell Scientific: Oxford, p. 43.
- 14 - MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C., 2005 - Terras Raras: Aplicações Industriais e Biológicas, Quím. Nova, vol., 28, nº 1, São Paulo, Jan./FEB, pag.111-117.
- 15 - MELO, R. M., LIMA, F. J. S., SILVA, A. O. E BRAGA, C. C. M., 2009 - Síntese e Caracterização dos Maleatos de Lantânio, Neodímio e Érbio. - Periódico Tchê-Química, 06, 11, 31-42.
- 16 - MOELLER, T., 1975 - The Chemistry of The Lanthanides. Comprehensive Inorganic Chemistry, Vol. 4, Ch. 44, 1-101, Pergamon Pres.
- 17 - MOORE, W. J., 1976 - Físico-Química, Ed. Edgard Blucher, SP, Vol. 2 , pg. 394-399.
- 18 - PITZER, K. S. 1965 - Quantum Chemistry - Prentice-Hall, Inc. 7a Ed.

- 19 - SHRIVER, D. F. ATKINS, P. W., LANGFORD, C. H., 1994 – Inorganic Chemistry – 2nd Edition.
- 20 - SINHA, S. P., 1982 - Some Spectroscopic Aspects of the Lanthanides - An. Acad. Ciênc. do Estado de São Paulo, 36, 1-71.
- 21 - THOMPSON, L. C., 1979 - Complexes - Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths, V.3, Ch. 25, 209-97
- 22 - ZINNER, L. B., 1982 - Produção e

Aplicações de Terras Raras. Um Campo Pouco Explorado no Brasil - VI Simpósio Anual da ACIESP, Anais da ACIESP, Vol.1, 110-46.

Tabela 01 – Resultados da Titulação complexométrica com EDTA

METAL	MASSAMOLECULAR (g/mol)		n° H ₂ O	
	Teór.	Exper.	Teór.	Exper
La	371,40	368,42	7	7
Nd	376,73	370,21	7	6
Er	381,73	395,34	6	7

Tabela 02 – Valores de Condutância Molar experimentais em solução aquosa para compostos conhecidos, citados pela literatura [LEE, 1996].

órmula Empírica	Condutância Molar (S cm ² mol ⁻¹)	Números de íons	Fórmula de Werner
Não eletrólitos			
PtCl ₄ .2NH ₃	3,52	0	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
PtCl ₄ .2NH ₃	6,99	0	[Pt(NH ₃) ₂ Cl ₄]
Eletrólitos 1:1			
NaCl	124	2	-
PtCl ₄ .3NH ₃	97	2	[Pt(NH ₃) ₃ Cl ₃]Cl
PtCl ₄ .NH ₃ KCl	109	2	K[Pt(NH ₃)Cl ₅]
Eletrólitos 1:2 e 2:1			
CaCl ₂	261	3	-
CoCl ₃ .5NH ₃	261	3	[Co(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₂ .
PtCl ₄ .4NH ₃	229	3	[Pt(NH ₃) ₄ Cl ₂]Cl ₂
PtCl ₄ . 2KCl	256	3	K ₂ [PtCl ₆]
Eletrólitos 1:3 e 3:1			
LaCl ₃	393	4	-
PtCl ₄ .5NH ₃	404	4	[Pt(NH ₃) ₅ Cl]Cl ₃
CoCl ₃ .6NH ₃	431	4	[Co(NH ₃) ₆]Cl ₃
Eletrólito 1:4			
PtCl ₄ .6NH ₃	523	5	Pt(NH ₃) ₆]Cl ₄

Tabela 3 - Condutância molar dos cloretos de lantanídeos hidratados em solução aquosa a 25 °C.

Compostos	L_{solu} (S) $\times 10^{-3}$	L_{solv} (S) $\times 10^{-6}$	Concentração (mol L ⁻¹) $\times 10^{-3}$	Condutância Molar (S cm ² mol ⁻¹)
Cloreto de Lantânio	5,10	39,05	1,000	438,48
Cloreto de Neodímio	4,91	39,05	1,000	422,02
Cloreto de Érbio	5,28	39,05	1,000	454,08

Figura 01 – Curva de análise térmica gravimétrica (TG) do cloreto de lantânio.

Figura 02 – Curva de análise térmica gravimétrica (TG) do cloreto de neodímio.

Figura 03 – Curva de análise térmica gravimétrica (TG) do cloreto de érbio.