

CONCLUSIONS

The use of the absorber described here for extraction of uranium from seawater is limited by the competition with carbonate ions. The necessary reduction to 6 of the natural seawater pH can be attained using higher proportion of absorber to solution. After one hour of batch contact the concentration of uranium in the absorber can reach 2 to 3 ppm (concentration in seawater - 2 ppb).

Although the enrichment factor encountered for zinc is smaller than that for uranium in the absence of carbonate, it still shows that after one hour of contact the concentration of metal in the aqueous phase is reduced by 90% when using 1g of absorber per liter of solution ($Q = 10^4$).

Preliminary results for the extraction of cadmium showed a reduction of 94% in the metal concentration initially in solution for the same proportions absorber/solution given above.

The greatest advantage of the absorber obtained from sugar cane bagasse, besides the low costs, is the fast kinetics of exchange. Materials like titanium oxide and synthetic resins require 100-500 hours of contact to reach the enrichment factors obtained here after 60 min. This fast kinetics was also encountered by Wagener and Heitkamp¹¹ when working with humic material as metal absorber.

REFERENCES

- 1 Cremer, A.E.; Peigneur P.; Maes, A.; *A. Neth. Appl.*, (1976), 75, 293.
- 2 Cremer, A.E.; Peigneur, P.; Maes, A.; *P. Ger. Offen.*, (1976), 2, 281.
- 3 Itsh, H.T.; Kobayashi, Y.; Yuasa, M.; *Hitachi Hyron*, (1974), 56, 1.
- 4 Kirk, O.; *Encyclopedia of Chemical Technology*, (1970), 22, 2^a ed., Interscience, 65.
- 5 Kobayashi, Y.; Tanaka, A.; Sugai, M.; *Bull. Fac. Eng. Yokohama Nat. Univ.*, (1973), 22, 45.
- 6 Korkiszh, J.; Goedl, Z.; *Anal. Chem. Acta*, (1974), 71, 113.
- 7 Minoru, L.; *Nenoryo Oyoki Neusho*, (1973), 40, 739.
- 8 Motami, K.; Nakahara, A.; Kuramoto, N.; Harada, M.; *Japan Kokai*, (1974), 86, 691.
- 9 Ahtsuki, S.; Miyandrara, I.; Migui, N.; Kawamura, H.; *Japan Kokai*, (1974), 18, 783.
- 10 Pearson, R.G.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1963), 85, 3533.
- 11 Wagener, K.; Heitkamp, D.; *Id & EC Process Design & Development*, (1982), 21, 781.
- 12 Young, R.A.; Cheremisinoff, P.N.; *Poll. Eng.*, (1975), april, 26.
- 13 Young, R.A.; Cheremisinoff, P.N.; *Poll. Eng.*, (1974), sept., 30.

ARTIGO

COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO ENTRE OS HEXAFLUOROFOSFATOS DE LANTANÍDEOS (III) E O TRIMETILFOSFATO

Evanise F. de Souza e Airton M. da Silva.

Departamento de Química Orgânica e Inorgânica - Universidade Federal do Ceará; C.P. 12200 - Fortaleza (CE)

Recebido em 01/09/88

ABSTRACT

This present work is concerned with the synthesis and characterization of the compounds obtained from the reaction of hexafluorophosphate of lanthanides (III) and trimethylphosphate (TMP). The analytical results and conductance measurements indicated the composition $[\text{Ln}(\text{TMP})_7](\text{PF}_6)_3$.

These compounds were characterized by elementary analysis, molar conductance, melting point, vibrational spectra and potentiometric titration.

The infrared spectra showed that the ligands coordinated to metal through the phosphoryl group oxygen as well as indicated that PF_6^- is not coordinated.

INTRODUÇÃO

Em 1965 iniciaram-se os estudos de compostos formados entre o trimetilfosfato (TMP) e sais metálicos. Teichmann e Hillegat¹ isolaram compostos halogenados de Fe (III) e Ti (IV) com este ligante, na proporção metal/ligante de 1:2 e 1:3. Gutmann e Leitmann² sintetizaram compostos de fórmulas: $\text{M}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{TMP}$, M = Co, Ni e Cu e $\text{V}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{TMP}$. Em 1970, Graham e Joesten³ prepararam e caracterizaram compostos do trimetilfosfato com percloratos de lantanídeos (III) e uranila. Os compostos obedeceram as seguintes formulações químicas:

a) $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{TMP} \cdot n\text{X}$ (Ln = La, Tb e Er; X = H_2O e

n = 1, 1, 2, respectivamente), b) $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMP} \cdot n\text{X}$ (Ln = Pr, Sm, Eu, Gd, Dy e Ho; X = H_2O e n = 1, 1, 0, 0, 1, 1, respectivamente), c) $\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 5\text{TMP}$ e d) $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2 \cdot 5\text{TMP}$. Os estudos de condutância para estes compostos em nitrometano revelaram a presença de eletrólito 1:2. Nos espectros de absorção na região do infravermelho foram encontradas evidências claras da coordenação do perclorato ao Ln^{3+} , pois os autores observaram um pico a 920 cm^{-1} . Observaram também coordenação do TMP com o íon metálico através do oxigênio do grupo P = O. Também em 1970, Karayannis e col.⁴ estudaram a interação do TMP com percloratos de Cr(III), Fe(III), Mg(II), Ca(II), Mn(II), Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Zn(II), na presença do trietilortoformiato. Na análise destes complexos, as bandas dos espectros de absorção na região do infravermelho, referentes ao grupamento P = O, sofreram mudanças de 23 a 76 cm^{-1} para frequências menores quando comparadas com a frequência do grupo fosforila no ligante livre, indicando que a coordenação se dá através do oxigênio deste grupo. Este deslocamento foi menor nos íons metálicos alcalinos terrosos do que nos cátions trivalentes de metais de transição do bloco d. A velocidade de substituição de alguns ligantes, dentre eles o trimetilfosfato, em complexos octaédricos do tipo $\text{SnX}_4 \cdot 2\text{L}$ (L = Me_2S , TMP, HMPA, Me_2Se , Me_2O ; X = Br^- e Cl^-) foram estudados por Ruzicka e col.⁵. Eles também estudaram complexos octaédricos de tetracloreto e tetrabrometo de Ti(IV) e TMP. Em 1979, Pisaniello e col.⁶ sintetizaram o complexo $\text{Sc}(\text{TMP})_6 \cdot (\text{ClO}_4)_3$. Os estudos realizados sobre análise do deslocamento químico do TMP livre e coordenado, em solução de CD_3CN , CD_3NO_2 e $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_4$, demonstraram que a velocidade do processo de troca do ligante independe da concentração do TMP. Esta observação é típica do mecanismo dissociativo, no qual o passo determinante da velocidade é a quebra da ligação metal/ligante para produzir o intermediário $[\text{Sc}(\text{TMP})_5]^+{}^3$.

No presente artigo relataremos a síntese e caracterização de compostos de fórmula geral $[\text{Ln}(\text{TMP})_7](\text{PF}_6)_3$; Ln = La-Lu.

PARTE EXPERIMENTAL

Sínteses

O hexafluorofosfato de lantanídeo (III) foi obtido pela reação de 0,5 g do sal de perclorato de lantanídeo (III) dissolvido em etanol, com 0,6 g (25% em excesso) de hexafluorofosfato de potássio, dissolvido em acetona. A solução foi filtrada e adicionada ao trimetilfosfato, na proporção sal/ligante de 1/7, com aproximadamente 0,5 ml de excesso do trimetilfosfato. A mistura obtida manteve-se em um banho de gelo e em agitação por aproximadamente 6h, quando começavam a surgir os primeiros cristais. Após esse tempo armazenava-se à baixa temperatura ($\sim 50^\circ\text{C}$) pelos dias necessários. Filtrava-se o composto obtido utilizando-se pequenas porções de trietilortoformiato na lavagem, seguindo de secagem do produto. O Trimetilfosfato utilizado foi de procedência da Aldrich Chemical Co., e os solventes foram purificados.

Análises

A determinação do percentual do íon lantanídeo (III) nos compostos foi realizada utilizando-se a titulação complexiométrica com solução de EDTA (0,01 N) até atingir o ponto de viragem do indicador⁷ (alaranjado de xilenol) 0,1%.

As determinações de carbono e hidrogênio foram realizadas por um microanalisador da PERKIN-ELMER, modelo 240, e o conteúdo do ânion PF_6^- foi determinado através de potenciometria, titulando o ácido HPF_6 (obtido quando o composto era passado em uma coluna contendo uma resina catiônica Amberlite IR 120H⁺) com uma solução NaOH (0,01N). Para estas determinações, utilizamos um potenciômetro marca KNICK, modelo 510.

Caracterização

Medidas de condutância eletrolítica molar foram efetuadas em soluções milimolares de metanol, acetonitrila e nitrometano, a $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$, utilizando um condutômetro de marca WISS-TECHN, WERKS-TATTEN, com $K_c = 0,607\text{ cm}^{-1}$. Para manter a temperatura, utilizamos um banho termostatizado de marca HAAKE-FJ.

Espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados em um espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo 283B, na região de 4000 a 200 cm^{-1} , utilizando-se Nujol e janela de iodeto de cério.

Para as medidas dos intervalos de fusão dos compostos, utilizamos um aparelho da METTLER EP5.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os compostos de adição isolados a partir dos hexafluorofosfatos de lantanídeos (III) e o trimetilfosfato (TMP) possuem aspecto cristalino, sendo quase todos incolores (exceções: Er, Nd, Pr e Ho) e higroscópicos. São solúveis em acetona, etanol, acetonitrila, clorofórmio e nitrometano.

Os resultados analíticos para os compostos estão apresentados na tabela I. As medidas dos intervalos de fusão demonstraram uma fusão definida sem evidência da decomposição.

Dados analíticos estão de acordo com a seguinte composição química: $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{TMP}$, onde Ln = La - Lu e Y. Tais compostos apresentaram número de coordenação sete, concordando com o trabalho de Graham e Joesten³ que em alguns compostos encontraram sete moléculas de TMP coordenados ao íon lantanídeo (III).

As curvas das titulações potenciométricas resultantes dos dados obtidos pelas titulações do ácido HPF_6 (produzido quando da passagem dos compostos de Ln (III) em resina catiônica Amberlite IR 120H⁺) com uma solução de NaOH 0,01M, padronizada, foram úteis na determinação do ânion PF_6^- nos compostos.

A tabela II mostra os valores da condutância eletrolítica molar dos compostos, em nitrometano, acetonitrila e metanol, sugerindo comportamento de eletrólito 1:3, nestes solventes¹¹, concordando com a seguinte fórmula geral: $[\text{Ln}(\text{TMP})_7](\text{PF}_6)_3$. Como era de se esperar,

Tabela I. Resumo dos dados analíticos de Ln, C, H, PF₆⁻ e intervalos, de fusão dos compostos.

Composto	Lantanídeo (%)		Carbono (%)		Hidrogênio (%)		PF ₆ ⁻ (%)		Intervalo de Fusão (°C)
	Teo.	Obs.	Teo.	Obs.	Teo.	Obs.	Teo.	Obs.	
La (PF ₆) ₃ · 7TMP	8,99	9,14	16,21	16,57	4,05	4,28	28,01	27,07	103,7 – 104,3
Ce (PF ₆) ₃ · 7TMP	9,01	9,16	16,20	16,16	4,05	4,41	—	—	98,2 – 98,6
Pr (PF ₆) ₃ · 7TMP	9,05	9,19	16,19	16,15	4,04	4,04	27,96	26,74	106,4 – 108,2
Nd (PF ₆) ₃ · 7TMP	9,24	9,33	16,16	15,62	4,04	3,80	27,90	27,25	105,0 – 106,9
Sm (PF ₆) ₃ · 7TMP	9,60	9,67	16,09	16,27	4,02	4,02	27,79	27,46	108,1 – 108,8
Eu (PF ₆) ₃ · 7TMP	9,69	9,68	16,08	15,79	4,02	4,11	—	—	103,3 – 104,3
Gd (PF ₆) ₃ · 7TMP	9,99	9,81	16,02	15,95	4,00	4,11	27,67	26,49	113,2 – 115,1
Tb (PF ₆) ₃ · 7TMP	10,09	10,01	16,01	15,30	4,00	4,12	—	—	107,3 – 108,4
Dy (PF ₆) ₃ · 7TMP	10,30	10,41	15,97	15,99	3,99	4,01	27,57	27,26	104,3 – 106,1
Ho (PF ₆) ₃ · 7TMP	10,43	10,50	15,95	15,57	3,98	4,02	27,53	27,32	115,3 – 116,6
Er (PF ₆) ₃ · 7TMP	10,56	10,77	15,92	15,73	3,98	3,97	—	—	—
Tm (PF ₆) ₃ · 7TMP	10,66	10,72	15,91	15,52	3,97	3,95	—	—	123,7 – 125,9
Yb (PF ₆) ₃ · 7TMP	10,89	11,29	15,86	15,71	3,96	3,82	27,39	28,33	111,7 – 113,1
Lu (PF ₆) ₃ · 7TMP	11,06	11,79	15,79	14,88	3,96	3,69	—	—	—
KPF ₆	—	—	—	—	—	—	75,47	74,36	—

Tabela II. Condutância eletrolítica molar dos compostos.

Composto	Nitrometano		Acetonitrila		Metanol	
	C (mM)	Λ_m	C (mM)	Λ_m	C (mM)	Λ_m
La (PF ₆) ₃ · 7TMP	1,40	278	1,11	396	1,06	398
Pr (PF ₆) ₃ · 7TMP	1,16	228	1,16	300	1,19	300
Nd (PF ₆) ₃ · 7TMP	—	—	1,10	397	1,02	306
Sm (PF ₆) ₃ · 7TMP	0,81	265	1,06	366	1,00	310
Eu (PF ₆) ₃ · 7TMP	1,04	265	1,06	372	1,00	305
Gd (PF ₆) ₃ · 7TMP	1,03	263	1,02	381	—	—
Tb (PF ₆) ₃ · 7TMP	1,00	286	—	—	—	—
Dy (PF ₆) ₃ · 7TMP	—	—	1,00	406	1,05	320
Ho (PF ₆) ₃ · 7TMP	1,16	240	1,16	335	1,05	264
Er (PF ₆) ₃ · 7TMP	1,19	292	1,00	309	1,16	277
Tm (PF ₆) ₃ · 7TMP	—	—	1,12	298	1,12	322
Yb (PF ₆) ₃ · 7TMP	—	—	1,06	355	1,04	270

$$\Lambda_m = \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$$

estes resultados estão coerentes com a literatura⁸⁻¹⁰, na qual se informa que o ânion PF₆⁻ não coordena com o íon metálico por ser fracamente básico, mantendo, portanto, a sua simetria octaédrica. Estas medidas indicam que não há influência do solvente e que os compostos, ao serem solubilizados nestes solventes, se dissociam em quatro espécies iônicas.

As frequências das principais bandas destes compostos, que foram observadas nos espectros de absorção na região do infravermelho, estão listadas na tabela III e é possível notar que a coordenação ocorre através do oxigênio do grupo P=O do trimetilfosfato em virtude de ter havido

um deslocamento da banda de estiramento deste grupamento para regiões de mais baixa energia, ou seja, de menores frequências, bem como um deslocamento da banda C-O-P para frequências mais altas, comparando com o espectro de ligante livre.

O íon hexafluorofosfato (PF₆⁻) apresenta simetria octaédrica (Oh) e possui 6 (seis) modos vibracionais, dos quais somente 2 (dois) são ativos na região do infravermelho: ν_3 e ν_4 . Em nossos compostos, estas bandas são observadas nos espectros, comprovando a manutenção da simetria octaédrica para este ânion.

Tabela III. Algumas frequências observadas na região do infravermelho dos compostos de adição.

Composto	TMP (cm ⁻¹)				PF ₆ ⁻ (cm ⁻¹)	
	ν _{P=O}	Δν _{P=O}	ν _{C-O-P}	Δν _{C-O-P}	ν ₃	ν ₄
PF ₆ ⁻	—	—	—	—	830	558
TMP	1270	—	1022	—	—	—
	1235					
La (PF ₆) ₃ · 7TMP	1225	-46	1025	+3	812	549
	1175					
Ce (PF ₆) ₃ · 7TMP	1220	-50	1032	+10	829	550
	1180					
Pr (PF ₆) ₃ · 7TMP	1221	-49	1035	+13	825	550
Nd (PF ₆) ₃ · 7TMP	1210	-60	1032	+10	820	549
Sm (PF ₆) ₃ · 7TMP	1229	-41	1030	+8	819	549
Eu (PF ₆) ₃ · 7TMP	1225	-45	1032	+10	820	550
	1180					
Gd (PF ₆) ₃ · 7TMP	1120	-50	1035	+13	820	550
Tb (PF ₆) ₃ · 7TMP	1225	-45	1035	+13	820	550
	1250					
Ho (PF ₆) ₃ · 7TMP	1225	-45	1031	+9	820	550
Er (PF ₆) ₃ · 7TMP	1230	-40	1037	+15	820	550
Tm (PF ₆) ₃ · 7TMP	1188	-51	1030	+8	820	553
	1219					
Lu (PF ₆) ₃ · 7TMP	1220	-50	1032	+10	820	549

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

- Teichmann, H.; Hillegat, G., *Chem. Ber.* (1965) 98, 856.
- Gutmann, V.; Leitmann, O., *Mh. Chem.* (1966) 97, 926; apud Karayannis, N.M.; Bradshaw, E.E.; Pytlewski, L.L.; Labes, M.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1970) 132, 1079.
- Graham, P.; Joesten, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1970) 32, 531.
- Karayannis, N.M.; Bradshaw, E.E.; Pytlewski, L.L.; Labes, M.M., *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1970) 32, 1079.
- Ruzicka, S.J.; Favez, C.M.P.; Merbach, A.E., *Inorg. Chim. Acta* (1977) 23, 239.
- Pisaniello, D.L.; Lincoln, S.F.; Williams, E.H., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* (1979), 1473.
- Lyle, S.J.; Rahman, Md. M., *Talanta* (1963) 10, 1177.
- Vicentini, G.; Silva, A.M., *An. Acad. brasil. Ciênc.* (1977) 49, 553.
- Begun, S.A.; Rutemberg, A.C., *Inorg. Chem.* (1967) 6, 2212.
- Mayfield Jr., H.G.; Bull, W.E., *J. Chem. Soc. (A)* (1971), 2279.
- Geary, W.J. *J. Coord. Chem. Rev.*, (1971) 7, 81.