

ESTUDO ELETROMÉTRICO SOBRE ARSENIATOS DE SAMÁRIO EM FUNÇÃO DO pH

Shiva Prasad

*Departamento de Engenharia Química
Centro de Ciências e Tecnologia, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande (PB)*

ABSTRACT

Electrometric studies on Samarium Arsenates as a function of pH.

The formation and composition of samarium arsenates obtained by the interaction of samarium nitrate and different arsenate anions (AsO_3^- , $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ and AsO_4^{3-}) has been investigated by means of electrometric techniques involving amperometric, pH and conductometric titrations. The results provide cogent evidence for the formation of samarium pyro-($2\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$) and ortho-($\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$) arsenates in the vicinity of pH 5.5 and 6.4 respectively. Analytical investigations of the compounds have also been carried out which substantiate the results of the electrometric study.

RESUMO

A formação e composição de arseniatos de samário obtidos pela interação entre nitrato de samário e diferentes ânions arseniato (AsO_3^- , $\text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ e AsO_4^{3-}) foram investigados por técnicas eletrométricas envolvendo titulações amperométricas, potenciométricas e condutométricas. Os resultados obtidos comprovam a formação de pyro-($2\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$) e orto-($\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$) arseniatos de samário, nas vizinhanças de valores de pH iguais, respectivamente, a 5,5 e 6,4. Investigações analíticas também foram realizadas, confirmando os resultados dos estudos eletrométricos.

INTRODUÇÃO

A reação de soluções de arseniato de sódio com sais de metais pesados provocam a formação de arseniatos complexos cuja composição é significativamente governada pelo pH. A investigação destes compostos foi dificultada pela adsorção de As_2O_5 por hidróxidos metálicos. As conversões de ortoarseniato para piro- e meta-arseniato ocorreram com muita facilidade e são dissolvidos em excesso de ácido ou alcali¹. Conseqüentemente os métodos analíticos podem não dar uma visão correta de sua composição. Poucas referências existem na literatura obre os arseniatos de samário. Durif e Forrat² fazem referência à formação de SmAsO_4 por precipitação e calcinação. Robert S. Feigelson³ também preparou os cristais de SmAsO_4 . Todavia, não há referência na literatura de estudos deste sistema como função do pH por recentes técnicas eletroquímicas. Este

trabalho é uma contribuição de minhas últimas investigações sobre a composição de arseniatos e arsenitos de terras raras⁴⁻⁷).

EXPERIMENTAL

A Merck garante a qualidade extra-pura dos reagentes usados: As_2O_5 , NaOH, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$, LiCl e gelatina. O As_2O_5 foi determinado como arseniato de prata e o samário como Sm_2O_3 via seu oxalato. Soluções de diferentes arseniatos foram preparados pela adição de quantidades calculadas de NaOH fervendo em solução de As_2O_5 de concentração adequada⁴.

Um polarógrafo manual com galvanômetro de escala luminosa foi empregado nas titulações amperométricas como registrador de corrente. Um capilar com as seguintes características: $m=2,416 \text{ mg/s}$; $t=3,58 \text{ s}$ e $m^{2/3}t^{1/6} = 2,226 \text{ mg}^{2/3} \text{ s}^{-1/2}$ foi usado conjuntamente com um eletrodo de calomelano saturado conetado em uma célula com baixa resistência de ponte salina. 20 ml de solução titulada foi colocada na célula, em cada experiência e o nitrogênio foi usado para deaeração e agitação das soluções. As titulações amperométricas foram realizadas com um potencial de $-1,96 \text{ V}$ (com eletrodo saturado de calomelano) usando 0,10 LiCl 0,10 M como eletrólito suporte e 0,005% de gelatina como um supressor máximo.

Valores de pH foram medidos pelo pHmetro Cambridge de deflexão nula usando eletrodo de vidro em conjunto com eletrodo de calomelano saturado. Foram plotadas curvas em que se toma o pH medido em função do volume do titulante. A estequiometria dos compostos formados foram estabelecidas pelas pronunciadas inflexões das curvas de titulação. As medidas de condutância foram obtidas pelo condutômetro tipo L.B.R. (WTW Germany). Os valores de condutância observados foram depois corrigidos em virtude da diluição e plotados em função do volume de titulante adicionado. Os pontos finais foram locados graficamente. 30 ml de solução titulada foram colocados de cada vez na célula.

Usando diferentes concentrações de reagentes, as séries de titulações amperométricas, potenciométricas e conductométricas foram realizadas em meio aquoso e aquoso-alcóolico. Três gráficos representativos ilustrando as titulações amperométricas (Fig. 1), potenciométricas (Fig. 2) e condutométrica (Fig. 3) de piro- e orto-arseniatos são apresentados e os resultados obtidos estão resumidos nas Tabelas 1 e 2.

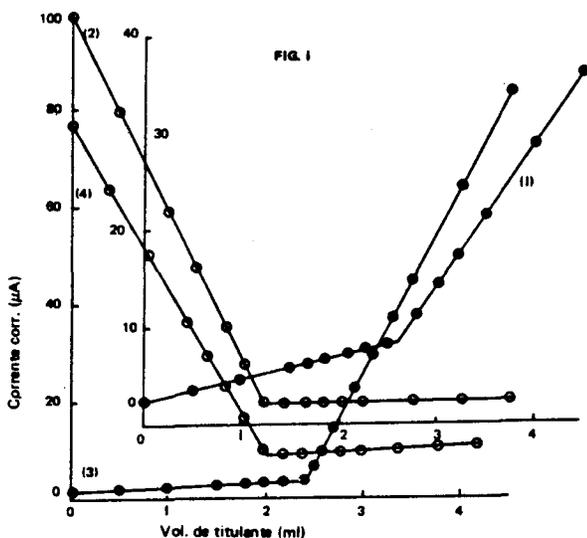


Fig. 1. Titulações amperométricas entre $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ e piro- e ortoarsenatos de sódio. Curva 1 - Volume de M/40 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (ml) adicionado para 20 ml de M/400 $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$. Curva 2 - Volume de M/40 $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ (ml) adicionado para 20 ml de M/300 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$. Curva 3 - Volume de M/60 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (ml) adicionado para 20 ml de M/500 Na_3AsO_4 . Curva 4 - Volume de M/40 Na_3AsO_3 (ml) adicionado para 20 ml de M/400 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$.

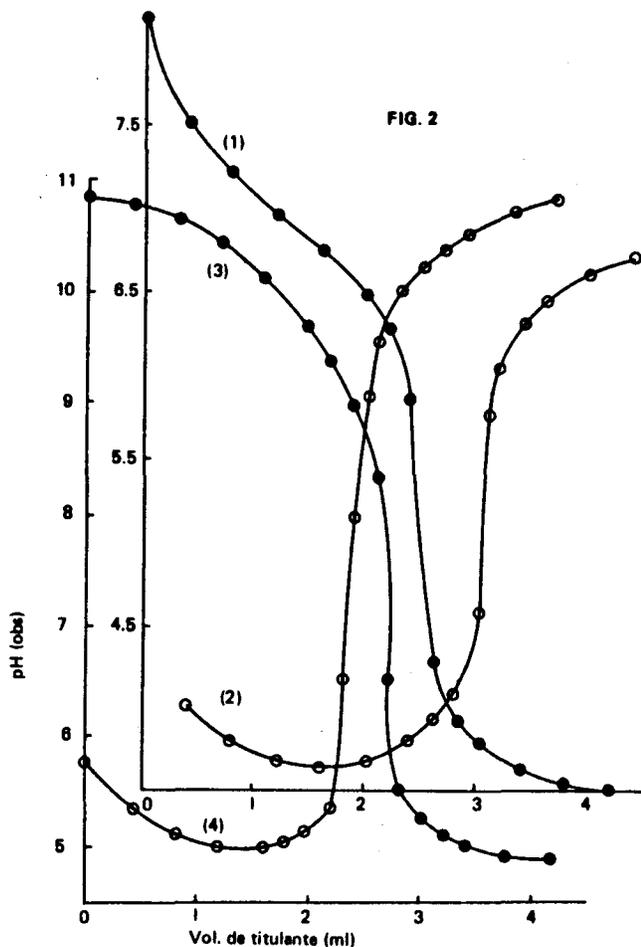


Fig. 2. Titulações potenciométricas entre $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ e piro- e ortoarsenatos de sódio. Curva 1 - Volume de M/40 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (ml) adicionado para 30 ml de M/600 $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$. Curva 2 - Volume de M/80 $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ (ml) adicionado para 30 ml de M/600 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$. Curva 3 - Volume de M/40 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (ml) adicionado para 30 ml de M/450 Na_3AsO_4 . Curva 4 - Volume de M/20 Na_3AsO_4 (ml) adicionado para 30 ml de M/250 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$.

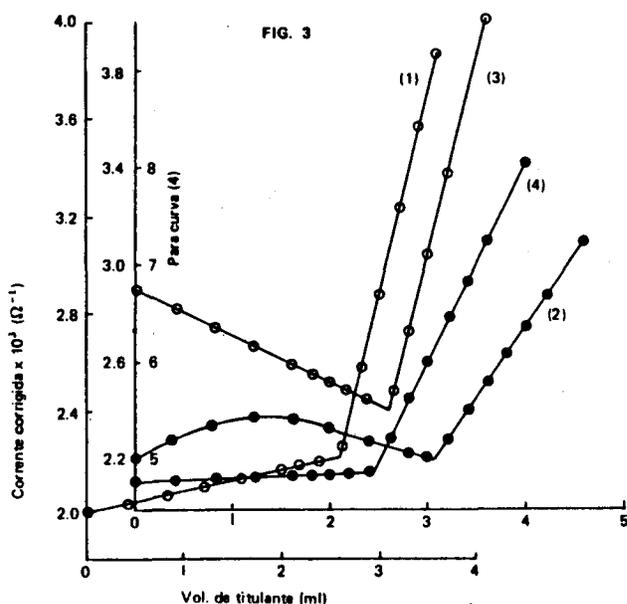
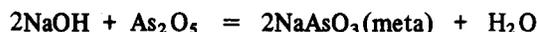


Fig. 3. Titulações condutométricas entre $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ e piro- e ortoarsenatos de sódio. Curva 1 - Volume de M/40 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (ml) adicionado para 30 ml de M/600 $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$. Curva 2 - Volume de M/80 $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ (ml) adicionado para 30 ml de M/600 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$. Curva 3 - Volume de M/40 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ (ml) adicionado para 30 ml de M/450 Na_3AsO_4 . Curva 4 - Volume de M/20 Na_3AsO_4 (ml) adicionado para 30 ml de M/250 $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$.

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

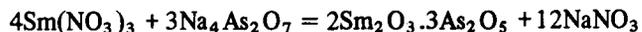
Os diferentes arsenatos foram preparados pela adição progressiva de solução de hidróxido de sódio sobre solução em ebulição de As_2O_5 na relação molar de 2: 1, 4: 1, 4: 1 e 6: 1, obtendo os compostos seguintes:



e seus valores de pH encontrados foram respectivamente 7,2, 8,3 e 11,1.

Titulações de piro-arseniato: A solução de piro-arseniato de sódio foi preparada como foi descrita anteriormente e as séries de titulações amperométricas diretas (Fig. 1, curva 1) e reservas (Fig. 1, curva 2) foram realizadas para $E_{d.e.} = -1,96$ V (referente ao eletrodo de calomelano saturado) obtendo-se onda de redução de ions de Sm^{3+} , enquanto não se produziu nenhuma corrente de difusão para os ions de arseniato. Nas titulações diretas quando a solução de piro-arseniato foi titulada observou-se uma corrente de magnitude de poucos microampères permanecendo quase constante a adição de solução de nitrato de samário até atingir o ponto final, em seguida ao qual a corrente de difusão devida aos ions de Sm^{3+} cresceu linearmente com a adição da solução deste. No caso de ser usada uma solução de piro-arseniato de sódio como titulante observou-se um fenômeno inverso. Ambas as curvas de titulação amperométrica, direta e reversa revelam inflexões para o ponto (Ver Tabela

1) onde a razão de $\text{Sm}^{3+} : \text{As}_2\text{O}_7^{4-}$ é 4:3 e sugere a formação de piro-arseniato de samário $2\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$ com coloração branca próximo do pH 5,5 de acordo com a equação:



Titulações potenciométricas envolvendo soluções de nitrato de samário e de $\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ foram realizadas. Nas titulações diretas (Fig. 2, curva 1), isto é, quando a solução de arseniato foi titulada com solução de nitrato de Samário, um decréscimo gradual nos valores de pH foi observado para o ponto final estequiométrico. O estágio de reações

TABELA 1

Sumário dos resultados das titulações amperométricas

Molaridade das soluções		Pontos equivalentes (ml)		Fórmula confirmada
		Calc.	observado	
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ M/40 M/60 M/100	$\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ M/400 M/500 M/900	Titulações diretas		Fig. 1, curva 1. $2\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$
		2,66	2,60	
		3,20	3,15	
M/300 M/700 M/1100	M/40 M/80 M/160	Titulações reversas		Fig. 1, curva 2. $2\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{As}_2\text{O}_5$
		2,96	2,95	
		2,00	2,00	
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ M/40 M/60 M/80	Na_3AsO_4 M/400 M/500 M/700	Titulações diretas		Fig. 1, curva 3. $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$
		2,00	2,00	
		2,40	2,40	
M/400 M/500 M/700	M/40 M/60 M/80	Titulações reversas		Fig. 1, curva 4 $\text{Sm}_2\text{O}_3 \cdot \text{As}_2\text{O}_5$
		2,28	2,25	
		2,00	2,00	
		2,40	2,35	
		2,28	2,20	

TABELA 2

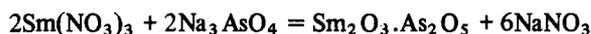
Sumário dos resultados das titulações potenciométricas e condutométricas

Molaridade das soluções		Pontos equivalentes (ml)			Condutância	
		Calc.	observado pelo pH		0% de álcool	40% de álcool
			0% de álcool	40% de álcool		
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ M/20 M/40 M/80	$\text{Na}_4\text{As}_2\text{O}_7$ M/400 M/600 M/1100	Titulações diretas			Figs. 2 e 3, curva 1	
		2,00	1,95	1,95	1,95	2,00
		2,66	2,60	2,65	2,60	2,65
		2,90	2,85	2,90	2,85	2,85
M/250 M/600 M/1500	M/40 M/80 M/160	Titulações reversas			Figs. 2 e 3, curva 2	
		3,60	3,55	3,60	3,60	3,60
		3,00	3,05	3,05	3,05	3,00
		2,40	2,45	2,40	2,45	2,40
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ M/20 M/40 M/80	Na_3AsO_4 M/250 M/450 M/950	Titulações diretas			Figs. 2 e 3, curva 3	
		2,40	2,40	2,40	2,35	2,40
		2,66	2,70	2,65	2,60	2,65
		2,52	2,50	2,50	2,50	2,50
M/250 M/450 M/950	M/20 M/40 M/80	Titulações reversas			Figs. 2 e 3, curva 4	
		2,40	2,35	2,40	2,45	2,45
		2,66	2,65	2,65	2,70	2,65
		2,52	2,55	2,50	2,55	2,55

termina, se a decomposição dupla é simples e uma queda pronunciada no pH foi observada no mesmo ponto onde as titulações amperométricas se revelam distintamente, correspondendo a formação de piro-arseniato de samário. No caso de titulações reversas (Fig. 2, curva 2), a primeira adição de piro-arseniato de sódio em $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ causa um decréscimo inicial do pH até quase a metade do volume do titulante requerido para a precipitação de piro-arseniato de samário. O decréscimo inicial no valor do pH é devido à presença de ácido na hidrólise do nitrato de samário. Em seguida, com o progresso da reação, o pH começa a aumentar e uma pronunciada inflexão da curva é observada no ponto-final estequiométrico.

Empregando concentrações idênticas dos reagentes também foram realizadas as titulações condutométricas (Fig. 3, curvas 1 e 2). Mudanças de inclinações bem definidas são obtidas para os pontos finais estequiométricas correspondendo às razões molares 2:3 de $\text{Sm}_2\text{O}_3:\text{As}_2\text{O}_5$ e confirma a formação do composto piro-arseniato de samário ($2\text{Sm}_2\text{O}_3.3\text{As}_2\text{O}_5$).

Titulações do orto-arseniato: Em titulações amperométricas diretas (Fig. 1, curva 3) quando as soluções de orto-arseniato de sódio são tituladas com nitrato de samário, pode ser observado que os ions arseniato não apresentam corrente mensurável e nenhuma mudança apreciável no valor de corrente é observado pela adição do titulante até que o ponto final estequiométrico é atingido. Após o ponto final, a corrente de difusão cresce com a adição de ions Sm^{3+} . No caso reverso quando a solução de orto-arseniato de sódio foi usada como titulante do nitrato de samário o fenômeno inverso foi observado (Fig. 1, curva 4). As curvas de titulações amperométricas apresentam uma quebra pronunciada no ponto onde a razão de $\text{Sm}^{3+}:\text{AsO}_4^{3-}$ é 1:1, correspondendo à formação e precipitação de orto-arseniato de samário ($\text{Sm}_2\text{O}_3.\text{As}_2\text{O}_5$) na vizinhança do pH 6,4. A reação pode ser representada pela equação abaixo:



A reação entre $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3$ e orto-arseniato de sódio também foi estudada por meio de titulações potenciométricas (Fig. 2, curvas 3 e 4) e condutométrica (Fig. 3, curvas 3 e 4). Os resultados (ver Tabela 2) sugerem que os reagentes combinam nas razões de 1:1, e o precipitado branco formado corresponde ao orto-arseniato de samário.

Titulações eletrométricas similares também foram realizadas tendo em vista o estudo da reação entre nitrato de samário e meta-arseniato de sódio mas não se conseguiu resultados conclusivos.

A presença de etanol (40%) nestas titulações melhorou os pontos-finais e deu melhores resultados devido à redução da solubilidade e hidrólise dos precipitados. Foi notado que após cada adição dos reagentes necessita-se de pouco tempo para tornar constante os valores de correntes, pH e condutância. Uma agitação vigorosa nas vizinhanças dos pontos finais teve efeito favorável.

ESTUDO ANALÍTICO

As investigações analíticas foram realizadas para comprovar os resultados eletrométricos. Piro- e orto-arseniatos de samário foram preparados pela adição de quantidades estequiométricas do nitrato de samário e dos respectivos arseniotos de sódio. O precipitado obtido em cada caso foi lavado muitas vezes com água contendo 10% de álcool etílico e secado completamente em uma estufa a 105°C durante 4 horas e em seguida em um dessecador a vácuo durante 18 horas. Uma quantidade conhecida de cada (2g) foi dissolvida em uma quantidade mínima de HCl diluído e depois o samário e arsênio foram analisados quantitativamente. O samário foi determinado como óxido via oxalato de samário e o arsênio, iodometricamente⁸. Nas proporções de Sm_2O_3 e As_2O_5 obtidas nos compostos foram estabelecidas suas composições comprovando as mesmas composições obtidas nas investigações eletrométricas.

Os estudos acima, eletrométricos e analíticos, confirmam a formação de dois arseniotos de samário, $2\text{Sm}_2\text{O}_3.3\text{As}_2\text{O}_5$ e $\text{Sm}_2\text{O}_3.\text{As}_2\text{O}_5$ nas vizinhanças dos pH 5,5 e 6,4 respectivamente.

AGRADECIMENTO

O autor expressa seus sinceros agradecimentos ao Prof. R.S. Saxena, Diretor do Malviya Regional Engineering College, Jaipur, India, pela sua orientação valiosa e encorajamento durante o curso desses estudos e ao Professor Julio Goldfarb, pela colaboração na tradução dos originais para o português.

BIBLIOGRAFIA

- 1 Ephraim, F. "Text book of Inorganic Chemistry" (translated by P.C.L. Thorne and E. Roberts), Gurney and Jackson, 1949, p. 745.
- 2 Durif, A., and Forrat, F. *Compt. rend.* (1957), **245**, 1636.
- 3 Feigelson, Robert S. J. *Amer. Ceram. Soc.* (1967), **50**, 433.
- 4 Prasad Shiva, *Ciênc. Cultura* (1980), **32** (8), 1059.
- 5 Saxena, R.S., and Prasad, Shiva, *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1969), **31**, 3338; *J. Indian Chem. Soc.* (1968), **9**, 791; *Z. Naturforschg* (1969), **24b**, 795; *Indian J. Appl. Chem.* (1970), **33**, 111.
- 6 Saxena, R.S., Prasad Shiva; Mittal, M.L. *Mh. Chem.* (1968), **99**, 538.
- 7 Prasad Shiva, *An. Assoc. Bras. Quím.* (1982), **33**, 85; *Rev. Latino-amer. Quím.* (1982), **13**, 70.
- 8 Vogel, A. I. "A Text book of Quantitative Inorganic Analysis"; Longmans, Green and Co., London, 1962, p. 367.