

Propriedades dos Compostos de Lantanídeos (Lee e Cotton)

Propriedades físicas e químicas dos metais lantanídeos

- Moles;
- Coloração branca prateada;
- Eletropositivos;
- Muito reativos : elementos mais pesados são menos reativos, pois formam uma camada protetora de óxido na superfície do metal (apassivação).

Propriedades químicas dos compostos de Ln no estado de oxidação (+III)

O estado de oxidação (+III) é o mais importante ou mais comum dos Ln;

Energias de ionização ($I_1 + I_2 + I_3$):

- Mínimos em $\text{La}^{3+} (f^0)$, $\text{Gd}^{3+} (f^7)$, $\text{Lu}^{3+} (f^{14})$: refletem a maior estabilidade destas configurações f vazia, semipreenchida e totalmente preenchida;
- Máximos em $\text{Eu}^{3+} (f^6)$ e $\text{Yb}^{3+} (f^{13})$: quebra das configurações mais estáveis acima

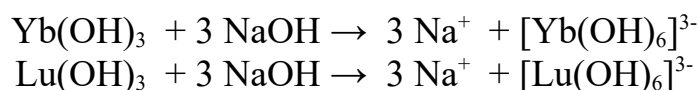
Potenciais de Redução Padrão, ϵ^0 :

- São elevados (muito negativos);
- Variam de forma regular no intervalo $-2,48\text{V} \rightarrow -2,26\text{V}$, dependendo do tamanho dos íons;
- Todos os Ln são + reativos que o Al ($\epsilon^0 = -1,66\text{V}$) e pouco mais reativos que o Mg ($\epsilon^0 = -2,37\text{V}$);
- Assim: Reagem com a água: $2 \text{Ln} + 6 \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2 \text{Ln}(\text{OH})_3 + 3 \text{H}_2$

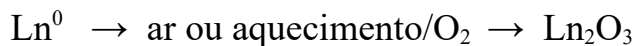
1) Compostos de Ln no estado de oxidação (+III)

Hidróxidos, $\text{Ln}(\text{OH})_3$:

- Precipitados gelatinosos, iônicos e básicos : menos básico que $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e mais básico que $\text{Al}(\text{OH})_3$ que é anfótero;
Obs: Os óxidos de Ln são básicos : reagem com a água formando hidróxidos ou reagem com ácidos formando sais
- Se dissolvem em ácidos diluídos formando sais;
- Absorvem CO_2 do ar para formar carbonatos;
- Basicidade ↓ com ↓ do raio iônico. Portanto: $\text{Ce}(\text{OH})_3$ é o hidróxido mais básico, enquanto que $\text{Lu}(\text{OH})_3$ é o hidróxido menos básico [este é intermediário entre $\text{Y}(\text{OH})_3$ e $\text{Sc}(\text{OH})_3$]
- Basicidade ↓ pois os elementos mais pesados tendem a formar complexos:



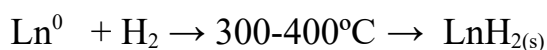
Óxidos, Ln_2O_3 :



Observações:

- **Yb e Lu** : ocorre apassivamento da superfície do metal: formação de filme protetor de óxido, que impede que o restante do metal reaja (só reage se aquecido a 1000°C!!!)
- **Exceção**: $\text{Ce}^0 \rightarrow \text{ar} \rightarrow \text{CeO}_2$
- Óxidos são **iônicos** e **básicos**: Força básica ↓ à medida que os íons Ln se tornam menores (Ln mais pesados formam óxidos menos básicos, menos suscetíveis à reação com ácidos)

Hidretos, LnH_2 e LnH_3 :



$\text{LnH}_{2(s)}$:

- são estáveis termicamente, às vezes até 900°C
- são decompostos pela água: $\text{CeH}_{2(s)} + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CeO}_2 + 2 \text{H}_2$
- reagem com O_2
- Eu e Yb formam hidretos salinos $\text{Ln}^{2+}; 2\text{H}^-$
- Os demais formam hidretos LnH_2 de cor preta, metálicos e condutores constituídos por $\text{Ln}^{3+}; 2\text{H}^-; e^-$ na banda de condução

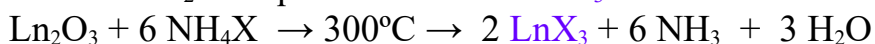


Exceção: EuH_2 não sofre reação

$\text{LnH}_{3(s)}$ são iônicos, salinos: $\text{Ln}^{3+}; 3\text{H}^-$ (não possuem e^- deslocalizado e não são condutores metálicos)

Haletos, LnX_3 :

- Obtenção:



- Fluoretos, LnF_3 :

- são muito insolúveis;
- podem ser **pp** de soluções de $\text{Ln}^{3+} + \text{Na}^+\text{F}^-$ (ou HF): análise qualitativa

- íons menores podem formar complexos solúveis, $[\text{LnF}(\text{H}_2\text{O})_n]^{2+}$, na presença de excesso de F^-
- Cloretos, LnCl_3 :
 - são deliquescentes e solúveis: cristalizam com 6 a 7 moléculas de água de cristalização
- Haletos anidros:
 - não podem ser preparados pelo aquecimento dos sais hidratados:

$$\text{LnX}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} \xrightarrow{\text{calor}} \text{LnOX} + 5 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{HX} \quad (\text{X} = \text{Cl, Br, I})$$
 (oxo-haletos)
 - Exceção:

$$\text{CeX}_3(\text{H}_2\text{O})_n \xrightarrow{\text{calor}} \text{CeO}_2$$

Compostos binários LnA (onde A=Elemento do Grupo 15: N, P, As, Sb, Bi)

- Obtenção: aquecimento do metal a temperaturas elevadas na presença destes elementos
- Propriedade:
 - Sofre hidrólise pela água, semelhantemente ao que ocorre com o AlN :

$$\text{LnN} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ln}(\text{OH})_3 + \text{NH}_3$$

Oxossais:

- São conhecidos nitratos (NO_3^-), carbonatos (CO_3^{2-}), sulfatos (SO_4^{2-}), fosfatos (PO_4^{3-}), percloratos (ClO_4^- , íon fortemente oxidante) e outros

2) Compostos de Ln no estado de oxidação (+IV)

Ce^{4+} :

- É o único íon Ln^{4+} que é estável em solução aquosa;
- Carga $4+$ elevada leva à intensa hidratação do íon (em soluções que não são fortemente ácidas o Ce^{4+} se hidrolisa formando espécies poliméricas e H^+);
- Soluções com $\text{Ce}(+IV)$ são usadas como oxidante em análise volumétrica no lugar de KMnO_4 e $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. *(As buretas devem ser lavadas com ácido pois caso se utilize água, corre-se o risco de haver certo grau de hidrólise);*
- Preparação de soluções aquosas de $\text{Ce}(IV)$:

$$\text{Ce}^{3+}_{(\text{aq})} + (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8 \rightarrow \text{Ce}^{4+}_{(\text{aq})}$$
- Utilização em síntese orgânica: oxidação do carbono- α de álcoois, aldeídos e cetonas;
- Compostos mais comuns:

- CeO_2 : cor branca, quando puro;
- $\text{CeO}_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$: pp gelatinoso amarelo
- $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$: sulfato cérico, é amarelo, como o CrO_4^{2-}
- CeF_4 : é branco, se hidrolisa na água
- Complexos: muitos são estáveis, como o nitrato de amônio e Cério (IV): $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$: possui nitrato bidentado, numero de coordenação do Ce=12 (icosaedro) e é estável mesmo em solução

Outros compostos no estado de oxidação (+IV):

- Pr(+IV), Nd(+IV), Tb(+IV) e Dy(+IV): Não são estáveis em solução aquosa; somente podem ser obtidos como sólidos ou na forma de fluoretos ou óxidos ou de alguns fluorocomplexos

3) Compostos de Ln no estado de oxidação (+II)

Sm^{2+} , Eu^{2+} e Yb^{2+} são os únicos Ln no estado de oxidação estáveis em solução aquosa

Eu^{2+} :

- É o Ln^{2+} mais estável
- Estável em água, mas suas soluções são fortemente redutoras
- Obtenção de compostos Eu(II):
 - EuSO_4 : Preparação: eletrólise de $(\text{Eu}^{3+})_2(\text{SO}_4)_3$ com pptç EuSO_4
 - EuCl_2 : Preparação: $2 \text{EuCl}_3 + \text{H}_2 \rightarrow 2 \text{EuCl}_2 + 2\text{HCl}$
 - Redução de soluções aquosas de Eu^{3+} com Mg, Zn, amálgama de Zn ou eletroliticamente, para se obter Eu^{2+}
- Comparação das propriedades químicas:

O íon Eu^{2+} é semelhante ao Ca^{2+} em diversos aspectos:

 - 1) Os sulfatos (SO_4^{2-}) e carbonatos (CO_3^{2-}) são insolúveis em água;
 - 2) O cloreto (Cl^-) é insolúvel em HCl concentrado;
 - 3) O metal é solúvel em NH_3 líquida
- Comparação das propriedades magnéticas de Eu^{2+} e Ca^{2+} :

EuX_2 tem momento magnético de 7,9MB (Magnétons-Bohr) = 7 e- desemparelhados enquanto que compostos de Ca^{2+} são diamagnéticos (nenhum e- desemparelhado)
- Comparação dos Potenciais de Redução:

$\varepsilon^0 (\text{Eu}^{3+}/\text{Eu}^{2+}) = \varepsilon^0 (\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{2+}) = -0,41\text{V}$: Eu^{2+} e Cr^{2+} são agentes redutores que não reduzem a água.

Yb²⁺ e Sm²⁺:

São preparados por **redução eletrolítica** das soluções de $\text{Ln}^{3+}_{(\text{aq})}$, mas **estes Ln^{2+}** são facilmente oxidados pelo ar;

Formam hidróxidos (OH^-), carbonatos (CO_3^{2-}), haletos (X^-), sulfatos (SO_4^{2-}) e fosfatos (PO_4^{3-})

Nd²⁺, Pm²⁺, Gd²⁺:

Somente são encontrados em **LnCl_2 e LnI_2 sólidos**.

Preparação:

$\text{LnX}_3 + \text{H}_2$ (ou Ln ou NaHg) $\rightarrow \text{LnX}_{2(\text{s})}$ onde NaHg = amálgama de Sódio

Propriedades Gerais dos Sais de Ln:

- sais de Ln em geral contém água de cristalização
- A solubilidade dos sais depende da **pequena** diferença entre a **Energia reticular** \leftrightarrow **Energia de solvatação** mas não há uma tendência clara no grupo de Ln :
- Geralmente a solubilidade segue padrões observados para os elementos do Grupo 2:
 - cloretos (**Cl^-**) e nitratos (**NO_3^-**): são solúveis em água;
 - oxalatos (**$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$**) e carbonatos (**$\text{CO}_3^{2-}$**): são quase insolúveis
 - sulfatos (**SO_4^{2-}**): são solúveis, enquanto que os do Grupo 2 são insolúveis
 - formam sais duplos com os elementos do Grupo 1 ou NH_4^+ como **$\text{Na}_2\text{SO}_4\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$** , que podem ser facilmente cristalizados e têm sido utilizados para **separar** os elementos Ln uns dos outros.