

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

**SÔBRE OS COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE
BROMETOS DOS LANTANÍDEOS E
N, N-DIMETILACETAMIDA E O
COMPORTAMENTO DE ALGUNS SAIS
DE TERRAS RARAS NESSE SOLVENTE**

CLAUDIO AIROLDI

Tese de Doutorado

Orientador :

Prof. Dr. Geraldo Vicentini

Instituto de Química da

Universidade de São Paulo

CAMPINAS
1970

Ao Professor Doutor Geraldo Vicentini,
pela confiança, interêsse e dedicação
que dispensou a êste trabalho, o nosso
profundo agradecimento.

À meus pais e espôsa.
À Sérgio Massaro, uma
inteligência a se pro
jetar no futuro.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Simão Mathias, por nos ter facultado o uso dos laboratórios do Departamento de Química Fundamental do Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, permitindo o nosso trabalho junto à Universidade de São Paulo.

Aos Professores, Bolsistas e Técnicos do Departamento de Química, em particular ao Setor de Química Inorgânica, onde sempre tivemos colaboração.

Ao Departamento de Mineralogia e Petrologia do Instituto de Geociências e Astronomia da Universidade de São Paulo, pela permissão em utilizar seus aparelhos, para obter os diagramas de raios-X.

À srta. Neyde Soldã, pelo esmero e dedicação no trabalho de datilografia e ao sr. Francisco Arnaldo Pereira pela execução dos desenhos.

INDICE

1. INTRODUÇÃO	
2. PARTE EXPERIMENTAL	
2.1 Materiais	
2.1.1 N,N-dimetilacetamida	
2.1.2 Nitrometano	
2.1.3 Óxidos dos lantanídeos	
2.1.4 Carbonato de lantânio e nitrato de cério(III)	
2.1.5 Outros reagentes	
2.2 Preparação dos compostos de adição entre brometos dos lantanídeos e DMA	
2.2.1 Brometos hidratados	
2.2.2 Compostos de adição	
2.3 Preparação dos compostos de adição entre cloretos e percloratos das terras raras e DMA	
2.4 Preparação de soluções	
2.4.1 Soluções para medidas de condutân- cia e titulações condutométricas..	
2.4.2 Soluções para medidas espectrofo- tométricas	
2.5 Execução das análises dos compostos de adição dos brometos dos lantanídeos com DMA	
2.5.1 Lantanídeo	
2.5.2 Brometo	
2.5.3 Nitrogênio	
2.5.4 Água	

2.6	Medidas de condutância e titulações condutométricas
2.6.1	Medidas de condutância
2.6.2	Titulações condutométricas
2.7	Medidas espectrofotométricas
2.7.1	Método das variações contínuas
2.7.2	Método da razão molar
2.7.3	Espectros na região do infra-vermelho
2.8	Diagramas de difração de raios-X (método do pó)
3.	RESULTADOS E DISCUSSÕES
3.1	Dados relativos aos compostos de adição entre brometos dos lantanídeos e DMA.....
3.1.1	Dados analíticos
3.1.2	Espectros na região do infra-vermelho
3.1.3	Medidas das condutâncias molares dos compostos de adição entre brometos dos lantanídeos e DMA
3.1.4	Diagramas de raios-X (método do pó)
3.2	Estudo do comportamento dos cloretos, brometos, iodetos, tiocianatos e nitratos dos lantanídeos em solução de DMA, por via condutométrica
3.2.1	Comportamento dos percloratos das terras raras, cloreto de lítio, brometo de sódio, iodeto de sódio, nitrato de sódio e tiocianato de sódio em DMA
3.2.2	Titulações condutométricas

3.3	Estudo do comportamento de cloretos, brometos e nitratos em solução de DMA, por via espectrofotométrica
3.3.1	Método das variações contínuas ..
3.3.2	Método da razão molar
4	RESUMO
5	BIBLIOGRAFIA

4

1. INTRODUÇÃO

O estudo de compostos de adição entre sais dos elementos lantanídicos e amidas tem despertado interesse nos últimos anos. Os autores têm preparado uma série desses compostos com o objetivo de contribuir para o conhecimento da química de coordenação das terras raras trivalentes e em particular para o conhecimento do número de coordenação dos íons tripositivos.

Em 1946 surgiu o primeiro trabalho de Ryabchikov e Terent'eva¹ utilizando como ligantes a antipirina (AP) e a piramidona (PD). Este trabalho foi posteriormente complementado em 1949². Os compostos descritos apresentaram as composições $\text{LnX}_3 \cdot 6\text{AP}$ e $\text{LnX}_3 \cdot 3\text{PD}$, nos quais o ânion poderia ser cloreto, brometo, iodeto, nitrato, perclorato, iodato e o íon complexo hexatiociano-cromato (III).

Marsh^{3,4} utilizando a reação de iodeto das terras raras com antipirina para fins analíticos, obteve compostos de fórmula geral $\text{LnI}_3 \cdot 6\text{AP}$ e conseguiu a separação de alguns elementos por meio de cristalizações fracionadas.

Dutt⁵ trabalhando com antipirina conseguiu compostos de adição do tipo $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_3)_3 \cdot 6\text{AP}$. Dutt e Mukherjee⁶ prepararam compostos de fórmulas gerais ... $\text{Ln}(\text{SCN})_3 \cdot 6\text{AP}$ e $\text{Ln}_2(\text{S}_2\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{AP}$ e Dutt e Goswami⁷ isolaram compostos do tipo $\text{Ln}_2(\text{S}_4\text{O}_6)_3 \cdot 6\text{AP}$. Em todos os trabalhos utilizaram lantânio, cério e praseodímio.

Durante a última década surgiram estudos mais sistemáticos, tendo sido publicados vários trabalhos considerando os sais de lantanídeos e também dos elementos da série actinídica, sendo as pesquisas orientadas no sentido de esclarecer o número de ligantes e o átomo do ligante que se coordena ao cátion metálico. Moeller e colaboradores^{8,9} iniciaram esta sistemática trabalhando com N,N-dimetilformamida (DMF), obtendo compostos de composição $\text{LnI}_3 \cdot 8\text{DMF}$ e $\text{Ln}(\text{AcO})_3 \cdot \text{DMF}$. Em 1961 Bagnall e colaboradores iniciaram uma série de trabalhos envolvendo amidas. No primeiro trabalho¹⁰ foram descritos compostos de adição entre tetraclóretos de urânio, neptúnio e plutônio com acetamida (AM), do tipo $\text{MCl}_4 \cdot 6\text{AM}$. Na mesma publicação descreveram compostos com a N,N-dimetilacetamida (DMA), de fórmula geral $\text{MCl}_4 \cdot 2,5\text{DMA}$. Em trabalhos posteriores descreveram os compostos $\text{U}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,5\text{DMA}$ ¹¹ e $\text{U}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{DMA}$. Este último complexo mostrou-se mais estável do que o obtido com a metilacetamida (NMA), o qual, segundo os autores, parece conter seis ou oito moléculas do ligante¹². Trabalhando com tório(IV)¹³ isolaram compostos do tipo $\text{ThCl}_4 \cdot 4\text{DMA}$, $\text{Th}(\text{SCN})_4 \cdot 4\text{DMA}$, $\text{Th}(\text{NO}_3)_4 \cdot 2,5\text{DMA}$ e $\text{Th}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{DMA}$; no mesmo trabalho descreveram o composto $\text{UCl}_4 \cdot 4\text{NMA}$. Obtiveram ainda¹⁴ $\text{ThI}_4 \cdot 6\text{DMA}$, $\text{UI}_4 \cdot 4\text{DMA}$, $\text{UI}_2\text{Cl}_2 \cdot 5\text{DMA}$ e $\text{UI}_3\text{Cl} \cdot 5\text{DMA}$.

Em 1963, Bull, Madan e Willis¹⁵ publicaram uma série de vinte e seis compostos de adição, com catorze elementos metálicos diferentes, envolvendo a N,N-dimetilacetamida. Entre os produtos preparados encontrava-se o composto $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMA}$, que foi o primeiro de uma série de compostos de adição de sais das terras raras com DMA. Moeller e Vicentini¹⁶ trabalhando com percloratos dos lantanídeos, obtiveram três séries de compostos isomorfos de fórmulas gerais: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$,

$\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{DMA}$ e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_4 \cdot 6\text{DMA}$. Krishnamurthy e Soundararajan¹⁷ estenderam este estudo a N,N-dimetilformamida e obtiveram alguns compostos de composição $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMF}$. Estes mesmos autores¹⁸ prepararam compostos de adição entre alguns nitratos de terras raras e DMF do tipo $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMF}$. Vicentini e Carvalho Filho¹⁹ estudaram sistematicamente os compostos entre DMA e nitratos dos lantanídeos, isolando duas séries de compostos isomorfos: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMA}$ e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{DMA}$. Vicentini e colaboradores²⁰ trabalhando apenas com o lantânio, isolaram os compostos $\text{La}(\text{AcO})_3 \cdot \text{DMA}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 4\text{DMA}$, $\text{La}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{DMA}$ e $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 5\text{DMA}$; logo após foram preparados²¹ outros acetatos apresentando a mesma fórmula geral do composto de lantânio. Em trabalhos posteriores foram descritos compostos de fórmulas gerais $\text{LnCl}_3 \cdot 3,5\text{DMA}$ e $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{DMA}$ ²², $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{DMA}$ ²³, $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{DMA}$ e $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{DMA}$ ²⁴. Krishnamurthy e Soundararajan²⁵ trabalhando com DMF isolaram compostos do tipo $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{DMF}$.

Em 1967 e 1968 a antipirina e a piramidona foram novamente utilizadas como ligantes. Krishnamurthy e Soundararajan²⁶ prepararam compostos de composição $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{AP}$ e Sauro e Moeller²⁷ descreveram compostos do tipo $\text{Ln}[\text{B}-(\text{C}_6\text{H}_5)_4]_3 \cdot 4\text{PD}$.

Miller e Madan²⁸ trabalhando com γ -butirolactama (BuL) isolaram alguns complexos de fórmula $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 8\text{BuL}$ e outros de composição $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{BuL}$. Com percloratos das terras raras²⁹ e o mesmo ligante obtiveram compostos do tipo $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{BuL}$ e usando N-metil- γ -butirolactama (NBuL) duas séries de compostos isomorfos de fórmulas $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{NBuL}$ e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{NBuL}$, foram isoladas.

Condorelli e colaborador³⁰ trabalhando com cloretos das terras raras e uréia (UR) isolaram compos-

tos de fórmula geral $\text{LnCl}_3 \cdot 6\text{UR}$.

Vicentini e Perrier³¹ trabalhando com nitratos e percloratos lantanídicos e N,N,N',N'-tetrametilmalonamida (TMMA) isolaram compostos de adição do tipo $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{TMMA}$ e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 4\text{TMMA}$.

Krishnamurthy e Soundararajan³² isolaram compostos de adição com dimetilformamida (DMF) e difenilformamida (DPFA) de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMF}$ e ... $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DPFA}$.

Com hexametilfosforotriamida (HMPA) Pneumatikakis³³ isolou compostos de adição do tipo $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2 [\text{B}-(\text{C}_6\text{H}_5)_4] \cdot 2\text{HMPA}$. Donoghue e Peters³⁴ trabalhando com cloretos de lantanídeos descreveram compostos de fórmula geral $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{HMPA}$. Com os percloratos de terras raras, Giesbrecht e Zinner³⁵ e Donoghue e colaboradores³⁶, chegaram ao mesmo resultado, trabalhando independentemente, ou seja, $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{HMPA}$.

Dentro da linha sistemática de pesquisa sobre compostos de adição de sais de terras raras e amidas que vem sendo desenvolvida por Vicentini e colaboradores, procuramos inicialmente estudar a reação de brometos hidratados desses elementos com DMA. Em todos os casos observamos reações exotérmicas e solubilização dos produtos no excesso do reagente sob aquecimento. Os cristais obtidos após evaporação parcial das soluções e resfriamento apresentaram as seguintes composições:..... $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy) e $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y). Os compostos foram caracterizados por análises e por meio de diagramas de raios-X (método do pó). Foram também estudados os espectros na região do infra-vermelho e as condutâncias molares em DMA e nitrometano.

O presente trabalho contém ainda um estudo do comportamento de soluções de percloratos de terras raras em DMA e o estudo das interações entre essas soluções e soluções de cloreto de lítio, brometo, iodeto, nitrato e tiocianato de sódio, na própria DMA, por via condutométrica e espectrofotométrica, com o objetivo de verificar quais as espécies eventualmente existentes. Os resultados obtidos permitiram evidenciar espécies cationicas tais como: LnCl^{2+} , LnCl_2^+ , LnBr^{2+} , LnBr_2^+ , $\text{Ln}(\text{NO}_3)^{2+}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^+$, $\text{Ln}(\text{NCS})^{2+}$, $\text{Ln}(\text{NCS})_2^+$, as espécies neutras LnCl_3 , LnBr_3 , $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ e $\text{Ln}(\text{NCS})_3$, todas certamente solvatadas pela DMA e não forneceram indícios de espécies aniônicas, mesmo usando grande excesso das soluções contendo os ânions em estudo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiais

2.1.1 N,N-dimetilacetamida - usamos este reagente de várias procedências: The British Drug Houses Ltd., Inglaterra, Koch-Light Laboratories Ltd., Inglaterra e K e K Laboratories, Inc., Estados Unidos. Antes de qualquer uso submetemos o solvente a uma destilação. Algumas vezes destilamos a DMA usando uma coluna de fracionamento "vigreux" de cerca de um metro de altura; outras vezes submetemos o reagente a uma destilação à vácuo, especialmente para uso como solvente em medidas espectrofotométricas e quando o estudo envolvia o ânion iodeto. Em todos os casos recolhemos o produto com intervalo de 0,2°C na temperatura de ebulição. Para a secagem de DMA empregamos Óxido de bário. Durante a destilação protegemos a saída dos gases por meio de um tubo contendo sílica-gel.

2.1.2 Nitrometano - usamos este reagente de duas procedências: Ki-Kion, São Paulo e The British Drug Houses Ltd., Inglaterra. O produto foi seco com cloreto de cálcio anidro e destilado, utilizando uma coluna de fracionamento de 1,2 m de altura, contendo anéis de Raschig e cerca de 10-12 placas teóricas.

2.1.3 Óxidos dos lantanídeos - empregamos óxidos de 99,9% de pureza de procedência da Johnson Matthey and Co., Londres e da Sigma Chemical Co., Estados Unidos.

2.1.4 Carbonato de lantânio e nitrato de cério(III) - utilizamos produtos de pureza 99,9%, de procedência K e

K Laboratories, Inc.; Estados Unidos.

2.1.5 Outros reagentes - empregamos reagentes de várias procedências e de pureza analítica, tais como: cloreto de lítio, brometo, iodeto, tiocianato e nitrato de sódio; ácidos bromídico e perclórico concentrados.

2.2 Preparação dos compostos de adição entre brometos dos lantanídeos e DMA

2.2.1 Brometos hidratados - para a preparação dos brometos hidratados fizemos uma suspensão aquosa do óxido de terra rara e em seguida juntamos ácido bromídico. Executamos a reação em banho-maria adicionando no início o ácido concentrado e no final ácido diluído, sempre sob agitação. Procuramos deixar um pequeno resíduo e submetemos a reação a um controle de pH por meio de papel indicador universal, para evitar excesso de acidez. Separamos a solução do excesso de óxido por meio de filtração. Na reação dos óxidos de praseodímio (Pr_6O_{11}) e térbio (Tb_4O_7) precisamos juntar algumas gotas de água oxigenada (10 volumes) para que a reação ocorresse.

Para a preparação do brometo de lantânio partimos do carbonato desse elemento e fizemos o tratamento com ácido bromídico diluído, controlando o pH do meio e deixando um pequeno resíduo de carbonato. A solução foi separada do excesso de carbonato por meio de filtração.

Para a preparação da solução de brometo de cério(III) partimos de uma solução de nitrato desse elemento, fizemos a precipitação do carbonato básico por meio de fervura da solução com uréia. O carbonato básico foi separado, lavado várias vezes com água destilada e em seguida tratamos com ácido bromídico diluído, e pro

cedemos da mesma maneira que com o lantânio.

Com êstes procedimentos obtivemos soluções dos brometos de todos os elementos das terras raras, inclusive o ítrio. As soluções foram evaporadas em banho-maria. Próximo à secagem tínhamos que manter uma agitação constante até cristalização total do sal hidratado. A secagem final era feita mantendo os produtos em desseccador à vácuo sôbre cloreto de cálcio anidro.

2.2.2 Compostos de adição - os brometos hidratados foram tratados com excesso de DMA. Em todos os casos notamos uma reação bastante exotérmica. Obtivemos ao aquecer, em geral, uma solução límpida. Em alguns casos notamos uma pequena suspensão e foi necessário filtrar a solução. Muitas vêzes apôs o resfriamento da solução já havia separação de alguns cristais do composto de adição. Algumas vêzes foi necessário eliminar parte do solvente para ter início a cristalização. Normalmente deixávamos as soluções em repouso, durante um dia, em desseccador à vácuo sôbre cloreto de cálcio anidro. No final desse período decantávamos a fase líquida existente e o produto sólido era mantido no vácuo, para eliminar o excesso de DMA, até se obter pêsso constante. A pesagem da substância devia ser feita rapidamente, pois os produtos se mostraram altamente higroscópicos. Os produtos contendo três moléculas de água, foram recristalizados de DMA e não perderam a água de cristalização.

2.3 Preparação dos compostos de adição entre cloretos e percloratos das terras raras e DMA

O método usado consistiu em preparar inicialmente os cloretos e percloratos hidratados por meio da reação entre óxidos ou carbonato (no caso do lantânio)

ou carbonato básico (na preparação dos compostos de cério) com ácido clorídrico ou perclórico. Os compostos de adição dos cloretos dos lantanídeos foram preparados pelo tratamento dos cloretos hidratados com excesso de DMA, de acordo com o método descrito por Vicentini e Najjar²². Os compostos de adição dos percloratos das terras raras foram obtidos a partir dos produtos hidratados por meio da reação com DMA segundo o processo descrito por Moeller e Vicentini¹⁶.

2.4 Preparação de soluções

Na preparação de soluções foi necessário trabalhar rapidamente durante as pesagens e de preferência em ambiente de umidade baixa, pois todos os sais de lantanídeos empregados são altamente higroscópicos. Nas pipetagens fizemos sempre uso de uma pró-pipeta.

2.4.1 Soluções para medidas de condutância e titulações condutométricas - as soluções para estas medidas foram preparadas fazendo-se a pesagem do sólido nos balões volumétricos e juntando-se o solvente até a marca. No caso das medidas de condutância equivalente de soluções de percloratos dos lantanídeos em DMA preparamos uma solução concentrada e a partir desta fizemos diluições sucessivas, pipetando uma alíquota de solução original e completando o volume com o solvente. Em seguida, a partir dessa nova solução, pipetamos outra alíquota para outro balão volumétrico, completando-se novamente o volume e assim sucessivamente.

Para a preparação das soluções que utilizamos nas titulações condutométricas, pesamos o sólido diretamente nos balões volumétricos. O controle do teor das soluções era feito tomando-se uma alíquota, diluin-

do-se adequadamente com água e em seguida passando através de uma coluna contendo resina de troca iônica (Amberlite IR-120 H⁺). Após a lavagem da coluna com água destilada, o ácido liberado era titulado com solução padronizada de hidróxido de sódio, usando vermelho de metila como indicador.

2.4.2 Soluções para medidas espectrofotométricas - as soluções padronizadas para as medidas espectrofotométricas foram preparadas da mesma maneira que as utilizadas nas titulações condutométricas. Volumes adequados das mesmas eram transferidos para balões volumétricos de 10,0 ml por meio de uma micro bureta de 5,00 ml, sendo que esta era protegida na parte superior por um tubo contendo sílica-gel. Em seguida diluía-se até a marca com DMA o conteúdo do balão volumétrico.

2.5 Execução das análises dos compostos de adição dos brometos dos lantanídeos com DMA

2.5.1 Lantanídeo - a amostra do composto de adição era dissolvida em água e diluída até cerca de 200 ml. A solução era aquecida em banho-maria; em seguida fazíamos a precipitação da terra rara por meio de adição de solução saturada de ácido oxálico. Após a digestão do precipitado por algumas horas, a solução era filtrada em papel de filtro quantitativo e o precipitado lavado com solução diluída de ácido oxálico; em seguida, era transferido para um cadinho de peso constante, o papel era queimado e o resíduo calcinado a 900°C, obtendo-se os respectivos óxidos dos lantanídeos.

2.5.2 Brometo - a amostra do composto era dissolvida em água e passada através de uma coluna contendo resina trocadora de íons (Amberlite IR-120 H⁺). Após a lavagem

da coluna com água destilada, o ácido bromídico liberado era titulado com solução de hidróxido de sódio de título conhecido, usando vermelho de metila como indicador.

2.5.3 Nitrogênio - a amostra do composto a ser analisada era transferida para um balão de Kjeldahl por meio de água destilada. O balão em seguida era adaptado a um sistema de destilação. Por meio de um funil gotejamos solução a 10% de hidróxido de sódio. A dimetilamina obtida na hidrólise era destilada e recebida em um frasco contendo um volume conhecido de solução padronizada de ácido clorídrico. Em seguida titulamos o excesso de ácido com solução padronizada de hidróxido de sódio, usando vermelho de metila como indicador.

2.5.4 Água - para efetuar esta análise usamos o reagente e um aparelho de Karl-Fischer³⁷. Inicialmente o reagente era padronizado por meio de uma quantidade conhecida de água. Em seguida a amostra da substância era introduzida no sistema e a solução novamente titulada.

2.6 Medidas de condutância e titulações condutométricas

2.6.1 Medidas de condutância - para estas medidas usamos duas celas de constantes conhecidas, de valores ... 0,1070_g e 1,06_l respectivamente, determinadas por meio de solução aquosa de cloreto de potássio. As medidas foram feitas após a termostatização das amostras a 25,00 ± 0,02°C. Empregamos uma ponte de condutividade modelo RC-16B da Industrial Instruments. Utilizamos um termostato Uniwersalny modelo UTU de origem polonesa.

2.6.2 Titulações condutométricas - as titulações condutométricas foram executadas em um recipiente de aproxi-

madamente 100 ml de capacidade, colocado em uma camisa pela qual se fazia circular água a $25,00 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ proveniente do termostato. Empregamos eletrodos de platina platinizada, de cerca de 1 cm^2 de área e afastado de 1 cm. A sua constante não foi determinada uma vez que as medidas eram relativas e não dependiam do valor da mesma. A aparelhagem para medida de resistência era constituída de uma caixa de resistência da Leeds and Northrup, cat. 4760 e um galvanômetro de ponteiro, cat. 2370. A parte superior do recipiente possuía duas saídas esmerilhadas e uma saída capilar para o ambiente. Numa delas introduzimos os eletrodos e na outra a micro-bureta de 5,00 ml. A parte superior da micro-bureta era protegida com um tubo contendo sílica-gel.

2.7 Medidas espectrofotométricas

Para se ter um valor apropriado de absorbância nas medidas precisamos utilizar celas de 20,00 mm de caminho ótico.

2.7.1 Método das variações contínuas - para aplicação deste método preparamos soluções equimolares de cloreto de lítio e de perclorato de terra rara, ambos 0,050 molar. A partir desta solução foram preparadas várias soluções contendo misturas das mesmas e soluções de percloratos em balões volumétricos de 10,0 ml.

Empregamos o espectrofotômetro Cary modelo 14 para estas medidas e nos fixamos na região do visível, trabalhando principalmente com o perclorato de neodímio e érbio por apresentarem boa absorção nessa região.

2.7.2 Método da razão molar - as soluções foram preparadas em balões volumétricos de 10,0 ml. Além da série

de soluções contendo ambos os íons em estudo,preparamos também uma solução contendo apenas o perclorato de terra rara. A concentração do perclorato de terra rara permaneceu constante e variamos a concentração do segundo íon. Procuramos trabalhar na região do visível e no caso dos estudos envolvendo neodímio também fizemos tentativas na região do infra-vermelho próximo.

Para estas medidas empregamos os espectrofotômetros Cary modelo 14 e Zeiss modelo MM 12 PMQ II.

2.7.3 Espectros na região do infra-vermelho - os espectros foram obtidos por meio do espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo 221, usando uma suspensão dos compostos em Nujol.

2.8 Diagramas de difração de raios-X (método do pó)

Êstes foram obtidos por meio de aparelho NORELCO da Philips Electronic Instruments, usando radiação de CuK_α . Utilizamos um difratômetro NORELCO acoplado a um sistema registrador.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Dados relativos aos compostos de adição entre brometos dos lantanídeos e DMA

Preparamos os compostos de adição entre os brometos de todos os elementos da série lantanídica (com excessão do promécio), inclusive o ítrio, e a DMA. Os compostos mostraram-se bastante higroscópicos dificultando o seu manuseio. Suas cores dependem dos respectivos cátions empregados, sendo portanto, as cores usuais dos compostos das terras raras. São fracamente solúveis em DMA e acetona, insolúveis em dioxano, tetracloreto de carbono, benzeno e muito solúveis em metanol e etanol. Os compostos anidros são muito solúveis e os compostos hidratados são levemente solúveis e nitrometano e cloroformio.

3.1.1 Dados analíticos - os dados analíticos encontrados na Tabela 3.1 indicam claramente a existência de dois tipos de compostos de adição: os de fórmula geral $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy) e $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y).

Os compostos contendo três moléculas de água de cristalização, mantiveram a mesma composição mesmo após sucessivas recristalizações de DMA.

3.1.2 Espectros na região do infra-vermelho - foram determinados os espectros infra-vermelho de todos os compostos na região $2,5-15 \mu$ (prisma do cloreto de sódio). Os compostos de fórmula geral $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$ apresentam ban

Tabela 3.1 - Sumário dos dados analíticos

Composto	Metal		Bromo		Nitrogênio		Água	
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.
LaBr ₃ .5DMA	17,06	17,10	29,44	29,46	8,60	8,84	-	-
CeBr ₃ .5DMA	17,18	16,90	29,40	29,30	8,59	8,68	-	-
PrBr ₃ .5DMA	17,26	17,27	29,37	29,48	8,58	8,62	-	-
NdBr ₃ .5DMA	17,60	17,82	29,35	29,32	8,58	8,54	-	-
SmBr ₃ .5DMA	18,21	18,39	29,03	29,09	8,49	8,63	-	-
EuBr ₃ .5DMA	18,36	18,11	28,94	28,86	8,46	8,34	-	-
GdBr ₃ .5DMA	18,88	18,68	28,79	28,80	8,40	8,58	-	-
TbBr ₃ .5DMA	19,05	19,06	28,73	28,77	8,40	8,48	-	-
DyBr ₃ .5DMA	19,39	19,18	28,61	28,56	8,36	8,20	-	-
HoBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	18,44	18,24	26,81	26,74	8,56	8,57	6,04	6,27
ErBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	18,65	18,43	26,74	26,80	7,81	7,71	6,03	6,13
TmBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	18,80	18,52	26,69	26,75	7,80	7,99	6,02	6,23
YbBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	19,17	19,15	26,57	26,55	7,76	7,86	6,00	6,30
LuBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	19,35	19,39	26,55	26,61	7,75	7,83	5,98	6,34
YBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	10,86	10,75	29,30	29,34	8,56	8,57	6,60	6,42

das fracas de água na região de ~ 3.300 e $\sim 1.650 \text{ cm}^{-1}$ provenientes, certamente, de absorção de água do ambiente no processo de trituração da amostra com Nujol e isto devido à elevada higroscopicidade dos mesmos. Por outro lado, os compostos de adição do hólmió ao lutécio, incluindo o ítrio, apresentam bandas bem pronunciadas nessas regiões, indicando claramente a existência de água de hidratação. A frequência correspondente à vibração de estiramento do grupo C=O é observada na região de $\sim 1.600 \text{ cm}^{-1}$, notando-se pois um deslocamento para regiões de menor frequência. Por outro lado, a vibração de estiramento do grupo C-N não é praticamente alterada em relação à da amida livre. Vários trabalhos foram descritos na literatura levando em conta as frequências desses dois grupos e os pesquisadores consideram que estes fatos permitem afirmar que na DMA a ligação se dá através do oxigênio do grupo carbonila^{15,16,19-24}. Carty³⁸ estudou os espectros infra-vermelho de compostos de adição entre cloretos, brometos, iodetos e percloratos de zinco, cádmio, índio e estanho com DMA e observou deslocamento e intensificação das vibrações esqueléticas ν C-C-N-C e δ C-C-N-C. Concluiu que estes modos vibracionais se tornariam mais ativos após a coordenação. Vicentini e Najjar²² chegaram às mesmas conclusões estudando os compostos de adição de cloretos de terras raras e DMA. Também observamos um comportamento semelhante nos compostos por nós preparados. A Tabela 3.2 apresenta algumas frequências observadas. As figuras 3.1 a 3.5 apresentam os espectros infra-vermelho de DMA e dos compostos $\text{NdBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$, $\text{GdBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$, $\text{ErBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e $\text{TmBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Além dos dados dos espectros infra-vermelho que indicam uma coordenação através do oxigênio do gru-

po carbonila podemos acrescentar que, de acordo com Pearson³⁹, o cátion lantanídico seria um ácido duro e consequentemente preferirá reagir com uma base dura. Na comparação entre nitrogênio e oxigênio, sendo ambos átomos de DMA em condições de coordenar, o segundo é base mais dura que o primeiro. Por outro lado, estudando-se a molécula de DMA, por meio de modelos verificamos que o nitrogênio está bastante impedido estericamente, devido à vizinhança de grupos metila volumosos, o que dificultará a coordenação através do átomo deste elemento.

Tabela 3.2 - Frequências em cm^{-1} para os compostos de a dição de brometos de terras raras e DMA

Composto	$\nu \text{C=O}$	$\nu \text{C-N}$	$\nu \text{C-C-N-C}$	$\delta \text{C-C-N-C}$
LaBr ₃ .5DMA	1603	1506	971	749
CeBr ₃ .5DMA	1603	1511	948	755
PrBr ₃ .5DMA	1603	1511	974	749
NdBr ₃ .5DMA	1608	1513	973	751
SmBr ₃ .5DMA	1603	1513	974	750
EuBr ₃ .5DMA	1613	1515	973	750
GdBr ₃ .5DMA	1603	1515	975	751
TbBr ₃ .5DMA	1605	1508	977	753
DyBr ₃ .5DMA	1618	1511	977	753
HoBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	1608	1508	974	754
ErBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	1608	1515	978	754
TmBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	1613	1511	976	753
YbBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	1610	1511	976	754
LuBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	1597	1511	973	753
YBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	1603	1515	975	754

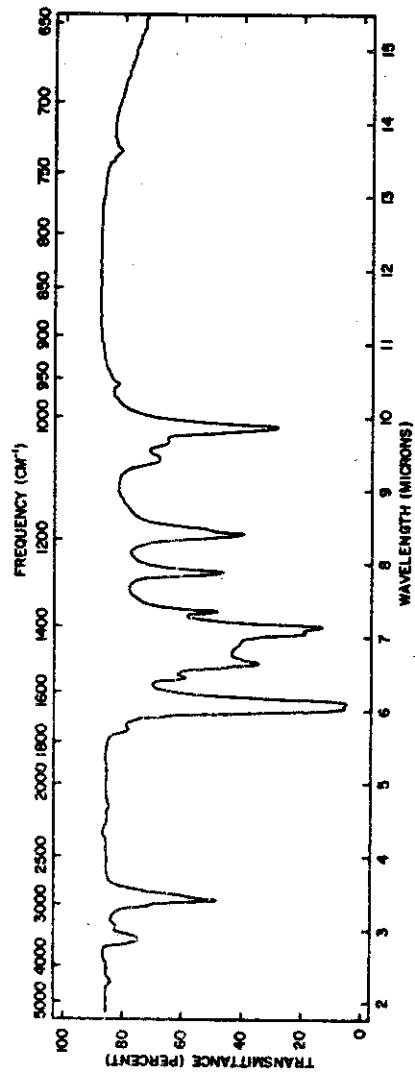


Fig. 3.1 - Espectro da N,N-dimetilacetamida na região do infra-vermelho

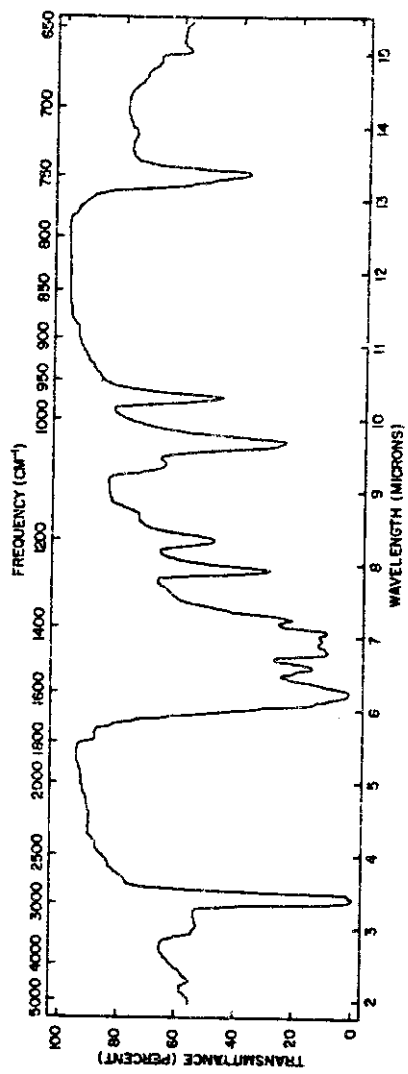


Fig. 3.2 - Espectro do composto de fórmula $\text{NdBr}_{3.5}\text{DMA}$ na região do infra-vermelho

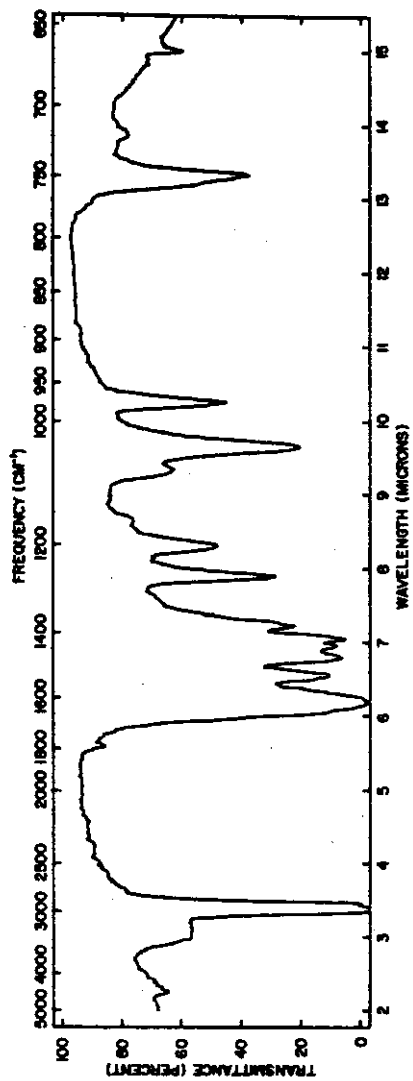


Fig. 3.3 - Espectro do composto de fórmula $GdBr_{3.5}DMA$ na região do infra-vermelho

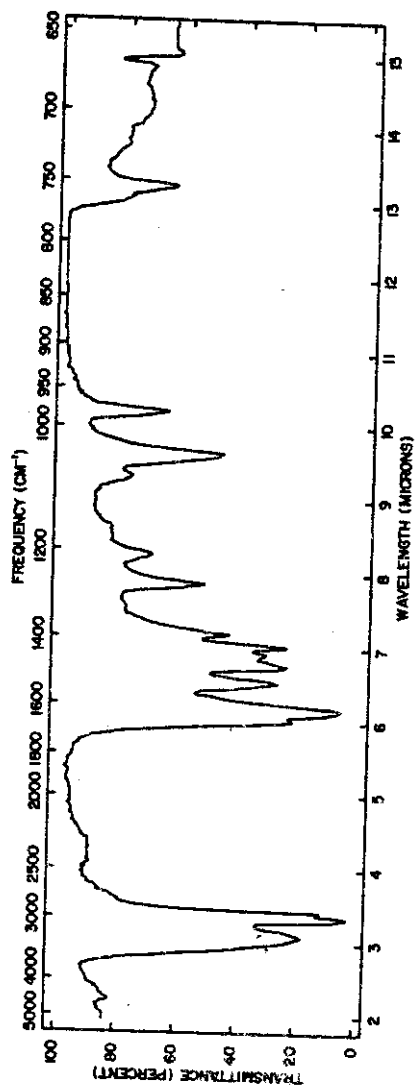


Fig. 3.4 - Espectro do composto de fórmula $\text{ErBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na região do infra-vermelho

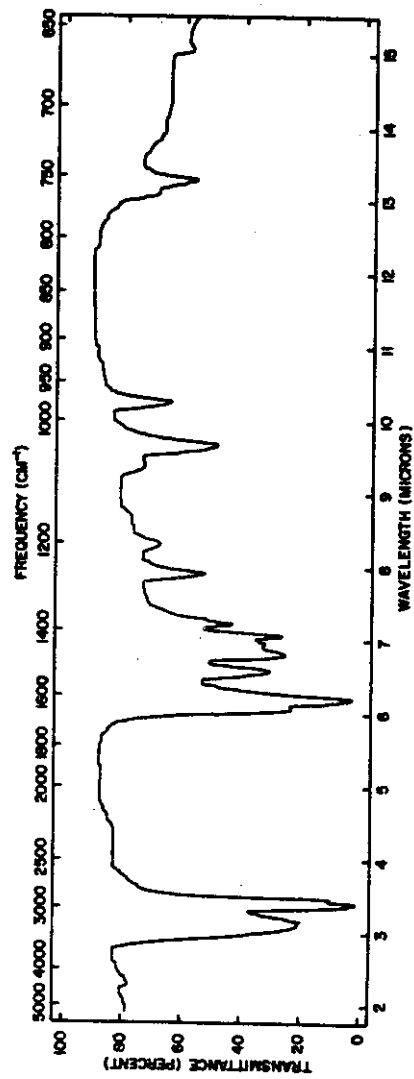


Fig. 3.5 - Espectro do composto de fórmula $\text{TmBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ na região do infra-vermelho

3.1.3 Medidas das condutâncias molares dos compostos de adição entre brometos dos lantanídeos e DMA - estas medidas foram executadas utilizando soluções aproximadamente milimolares dos compostos de adição entre brometos dos lantanídeos e DMA, em nitrometano e na própria DMA. A Tabela 3.3 contém as condutâncias molares dessas soluções.

Tabela 3.3 - Condutâncias molares dos compostos de adição entre brometos dos lantanídeos e N,N-dimetilacetamida em nitrometano e em DMA

Composto	Λ_m (mho, cm^2 , mol^{-1})	
	Nitrometano	DMA
LaBr ₃ .5DMA	25,8	115
CeBr ₃ .5DMA	20,8	92,3
PrBr ₃ .5DMA	21,6	88,7
NdBr ₃ .5DMA	21,9	97,3
SmBr ₃ .5DMA	24,2	96,1
EuBr ₃ .5DMA	29,3	95,5
GdBr ₃ .5DMA	29,3	97,7
TbBr ₃ .5DMA	36,5	92,6
DyBr ₃ .5DMA	34,7	106
HoBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	36,1	114
ErBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	41,6	107
TmBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	46,6	101
YbBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	49,3	119
LuBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	53,0	133
YBr ₃ .5DMA.3H ₂ O	49,6	122

As condutâncias molares em nitrometano são mais altas do que as obtidas para os cloretos respectivos²². Os valores obtidos indicam que os brometos anidros não são eletrólitos nêsse solvente, notando-se um aumento da condutância à medida que percorremos a série lantanídica na ordem crescente dos números atômicos. No caso dos compostos hidratados os valôres continuam crescendo na mesma ordem e se aproximam de valôres que correspondem a eletrólitos do tipo 1:1^{40,41,42}.

Os valôres de condutância em DMA são mais altos, permitindo considerá-los como intermediários entre os valôres de eletrólitos 1:1 e 1:2. De acôrdo com Bull e colaboradores¹⁵ compostos que apresentam condutâncias molares inferiores a 15 são considerados não eletrólitos, abaixo de 80 são eletrólitos 1:1, de 130 a 180 eletrólitos 1:2 e de 200 a 250 eletrólitos do tipo 1:3. Entretanto, como veremos adiante, a condutância é devida a várias espécies iônicas existentes na solução.

3.1.4 Diagrama de raios-X (método do pó) - os diagramas de raios-X foram determinados com o objetivo de caracterizar os compostos obtidos. A comparação dos diagramas e a interpretação dos dados permitiram agrupar os compostos em três séries isomorfas. A primeira série compreende os compostos de lantânio, cêrio, praseodímio, neodímio, samário e európio. A segunda série contém os compostos de gadolínio, térbio e disprósio e a terceira todos os compostos hidratados, isto é, os de hólmio, érbio, túlio, itérbio, lutécio e ítrio. As Tabelas 3.4, 3.5 e 3.6, contém as intensidades relativas das linhas obtidas e os valôres das distâncias interplanares para as três séries mencionadas.

Tabela 3.4 - Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$

La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu
I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0	I/I_0
$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$	$d(\text{Å})$
-	-	3,93	9,93	9,82	9,82
2	2	-	8,75	8,75	8,84
-	6	6,41	-	6,32	6,36
10	6	-	6,23	6,19	6,19
1	2	5,71	5,78	5,75	-
-	-	5,64	-	-	-
1	10	5,24	5,27	5,24	5,24
3	-	-	5,15	5,15	5,15
4	10	4,43	4,41	4,46	4,46
3	4	4,39	4,31	4,39	4,35
3	5	4,39	4,31	4,39	4,35
-	3	-	3,98	4,00	3,97
2	3	3,93	3,90	3,88	3,90
3	7	3,63	3,64	3,63	3,59
3	3	-	3,48	3,46	3,46
3	2	3,45	3,45	3,31	-
3	3	3,36	3,36	3,31	3,34
2	3	3,14	3,12	3,10	3,09
2	2	2,95	2,95	2,98	-
-	2	3,51	3,51	3,51	3,50
-	2	2,53	-	-	-

Tabela 3.5 - Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$

Gd		Tb		Dy	
I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$	I/I_0	$d(\text{Å})$
3	9,82	3	9,93	4	9,71
3	8,71	3	8,71	7	8,84
5	8,66	4	8,66	-	-
6	8,42	-	-	8	8,42
8	8,32	7	8,26	8	8,26
8	8,18	3	8,15	-	-
3	7,56	-	-	6	7,57
3	7,43	-	-	6	7,39
-	-	1	6,80	4	6,75
3	6,36	-	-	9	6,33
8	6,28	10	6,29	10	6,28
10	6,19	-	-	5	6,06
3	5,90	1	5,93	3	5,83
-	-	5	5,03	5	5,03
4	4,98	3	4,95	5	4,98
4	4,87	2	4,77	3	4,77
3	4,44	2	4,46	3	4,44
5	4,33	3	4,31	5	4,33
3	4,19	2	4,16	3	4,17
3	3,95	4	3,97	3	3,91
8	3,75	10	3,77	7	3,76
5	3,64	7	3,66	7	3,64
3	3,56	4	3,52	-	-
3	3,49	6	3,45	5	3,45
4	3,42	7	3,44	6	3,42
3	3,38	4	3,39	4	3,39
2	3,21	4	3,24	4	3,24
2	3,08	3	3,10	2	3,11
2	2,67	4	2,69	3	2,66
2	2,58	3	2,60	3	2,59
2	2,49	3	2,49	4	2,49

Tabela 3.6 - Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Ho		Er		Tm		Yb		Lu		Y	
I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)
5	8,84	3	8,66	5	8,70	10	8,75	6	6,93	2	8,93
4	8,34	-	-	4	8,18	6	8,26	-	-	1	8,26
2	7,82	2	7,56	1	7,76	2	7,88	4	7,69	2	7,52
-	-	1	6,19	8	6,19	4	6,23	-	-	5	6,14
5	6,06	4	5,94	1	5,94	2	5,98	-	-	-	-
2	5,60	1	5,53	1	5,50	1	5,53	2	5,54	-	-
5	5,06	4	5,02	5	5,01	3	5,03	3	5,03	2	5,06
5	4,92	3	4,92	-	-	-	-	3	4,92	2	4,92
5	4,82	2	4,87	2	4,87	5	4,84	3	4,90	2	4,90
3	4,69	4	4,72	2	4,69	3	4,72	-	-	2	4,67
4	4,50	10	4,50	1	4,52	2	4,46	2	4,45	-	-
5	4,39	3	4,37	3	4,35	3	4,37	2	4,37	1	4,37
5	4,31	3	4,27	2	4,25	2	4,27	1	4,23	1	4,33
5	4,04	3	4,07	2	4,02	-	-	2	4,04	2	3,98
-	-	3	4,00	2	3,98	2	3,93	-	-	4	3,96
4	3,88	2	3,86	5	3,93	2	3,93	-	-	-	-
8	3,80	-	-	10	3,75	8	3,75	10	3,80	4	3,78
9	3,68	4	3,69	3	3,63	4	3,64	3	3,67	5	3,68
5	3,57	3	3,56	2	3,56	-	-	-	-	3	3,53
5	3,53	3	3,49	2	3,51	2	3,49	3	3,46	2	3,45
10	3,46	3	3,41	3	3,41	6	3,42	3	3,42	1	3,40
4	3,25	3	3,21	2	3,23	3	3,25	7	3,27	10	3,25
3	3,15	-	-	3	3,15	2	3,17	-	-	1	3,18
3	3,11	-	-	5	3,09	2	3,09	1	3,10	1	3,10
4	3,03	2	2,99	2	3,03	2	2,91	1	3,03	1	3,05
4	2,83	2	2,78	1	2,77	2	2,78	-	-	1	2,78
6	2,49	2	2,48	3	2,48	2	2,48	1	2,45	1	2,49
2	2,28	2	2,26	2	2,26	2	2,23	-	-	2	2,28
2	2,24	-	-	2	2,23	-	-	2	2,20	1	2,25
2	2,19	2	2,17	2	2,17	2	2,17	2	2,18	-	-

3.2 Estudo do comportamento dos cloretos, brometos, iodetos, tiocianatos e nitratos dos lantanídeos em solução de DMA, por via condutométrica

Moeller e Vicentini¹⁶ prepararam, como vimos, os compostos de adição entre percloratos dos elementos lantanídeos e DMA e sugeriram que a interação entre os íons percloratos e os íons tripositivos das terras raras deveria ser mínima. Aproveitando esta idéia resolvemos verificar inicialmente se de fato existem ou não interações entre esses íons em soluções de DMA e fizemos medidas das condutâncias equivalentes dos percloratos em diversas diluições. A seguir estudamos as condutâncias equivalentes do cloreto de lítio, brometo de sódio, iodeto de sódio, nitrato de sódio e tiocianato de sódio em DMA, em diversas concentrações, para em seguida estudar as possíveis interações entre íons cloreto, brometo, iodeto, tiocianato e nitrato e os íons tripositivos das terras raras em DMA por via condutométrica.

3.2.1 Comportamento dos percloratos das terras raras, cloreto de lítio, brometo de sódio, iodeto de sódio, nitrato de sódio e tiocianato de sódio em DMA - A Tabela 3.7 apresenta os valores das condutâncias equivalentes dos percloratos dos lantanídeos em DMA. Determinamos as condutâncias equivalentes para apenas alguns percloratos dos lantanídeos, tomando representantes das três séries de compostos, isto é, três representantes dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$, dois representantes dos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{DMA}$ e um dos de fórmula $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMA}$. Como se pode notar o comportamento é semelhante em todos os casos. Os dados das condutâncias equivalentes de percloratos de terras raras mostram que

Tabela 3.7 - Valores das condutâncias equivalentes de percloratos dos lantanídeos em DMA

$\text{La}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$ $\wedge \text{eq N} \cdot 10^3$	$\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$ $\wedge \text{eq N} \cdot 10^3$	$\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$ $\wedge \text{eq N} \cdot 10^3$	$\text{Y}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{DMA}$ $\wedge \text{eq N} \cdot 10^3$	$\text{Er}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{DMA}$ $\wedge \text{eq N} \cdot 10^3$	$\text{Yb}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMA}$ $\wedge \text{eq N} \cdot 10^3$
489	16,0	626	14,0	-	-
245	24,2	313	21,6	384	21,5
122	32,1	157	28,0	192	300
61,1	38,7	78,3	34,0	96,1	120
30,6	45,1	39,2	39,6	48,1	48,0
15,3	51,3	19,6	45,3	24,0	19,2
7,64	57,4	9,79	50,7	12,0	7,65
3,82	65,0	4,89	56,4	6,01	3,06
0,764	75,0	0,980	69,1	3,00	1,22
				0,600	0,489
				85,1	63,7

N = Normalidade

$\wedge \text{eq} = \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$

Tabela 3.8 - Valores de condutâncias equivalentes em DMA

$N \times 10^3$	LiCl Δ eq	NaBr Δ eq	NaI Δ eq	NaNO ₃ Δ eq	NaSCN Δ eq
300	9,31	9,62	12,0	7,47	12,8
120	11,9	12,1	14,1	10,3	15,5
48,0	13,8	13,6	15,0	13,3	17,4
19,2	15,4	15,2	15,5	16,1	19,7
7,65	16,7	16,6	16,9	18,2	20,0
3,06	17,4	17,2	17,3	19,4	20,8
1,22	17,8	18,0	18,3	20,6	22,4
0,490	18,4	18,8	19,0	21,7	26,4

N = Normalidade

Δ eq = $\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq}^{-1}$

se comportam como eletrólitos fracos em DMA. O mesmo comportamento foi observado por Moeller e Galasyn⁸ trabalhando com dimetilformamida (DMF) e com complexos do tipo $\text{LnI}_3 \cdot 8\text{DMF}$. Examinando a Tabela 3.7 notamos que as condutâncias das soluções milimolares indicam que os compostos se comportam como eletrólitos do tipo 1:3; nessas soluções, o íon lantanídeo não se encontra associado ao íon perclorato.

Fizemos também medidas das condutâncias equivalentes das soluções de cloreto de lítio, brometo de sódio, iodeto de sódio, tiocianato de sódio e nitrato de sódio em DMA. A Tabela 3.8 apresenta os valores de condutâncias equivalentes desses compostos. Nota-se também um comportamento de eletrólitos fracos.

3.2.2 Titulações condutométricas - executamos titulações condutométricas envolvendo, de um lado soluções dos percloratos das terras raras em DMA e de outro soluções de cloreto de lítio, brometo de sódio, iodeto de sódio, tiocianato de sódio e nitrato de sódio também em DMA.

Iniciamos o estudo usando soluções aproximadamente milimolares e empregando o titulante sempre em concentrações maiores. Foram também executadas titulações em outras concentrações. Apresentamos aqui apenas algumas curvas de titulações, embora o estudo tenha sido feito com todos os elementos das terras raras (menos promécio) e com o ítrio.

As titulações executadas envolvendo soluções milimolares dos percloratos dos lantanídeos com soluções de cloreto de lítio indicaram, na maioria dos casos, três inflexões, embora não muito acentuadas, porém evidenciando a existência de espécies $1 \text{ Ln}^{3+} : 1 \text{ Cl}^-$,

1 Ln³⁺: 2 Cl⁻ e 1 Ln³⁺: 3 Cl⁻. Em algumas titulações observamos apenas duas inflexões. As mesmas relações foram obtidas nas titulações empregando soluções aproximadamente centimolares, porém estas apresentaram inflexões bem pronunciadas.

É interessante notar que nas condições em que trabalhamos não pudemos observar relações maiores que 1 Ln³⁺: 3 Cl⁻, isto é, não há evidências de espécies aniônicas. Vale acrescentar que Ryan e Jørgensen⁴³ conseguiram isolar espécies [LnX₆]³⁻ trabalhando em álcool absoluto.

As figuras 3.6 a 3.8 apresentam algumas curvas obtidas nas titulações condutométricas de soluções de percloratos dos lantanídeos com soluções de cloreto de lítio.

Nas titulações condutométricas de soluções de percloratos dos lantanídeos com soluções de brometo de sódio e tiocianato de sódio também pudemos constatar a existência de diversas espécies em solução, naturalmente solvatadas pela DMA, tais como Ln(NCS)²⁺, ... Ln(NCS)₂⁺, Ln(NCS)₃, LnBr²⁺, LnBr₂⁺. As figuras 3.9 a 3.14 apresentam algumas curvas obtidas.

Nas titulações de soluções de percloratos das terras raras com soluções de nitrato de sódio, apenas duas espécies foram observadas, correspondendo às composições Ln(NO₃)²⁺ e Ln(NO₃)₂⁺. As figuras 3.15 a 3.17 apresentam algumas curvas obtidas.

Nas titulações condutométricas de soluções de percloratos com iodeto de sódio não notamos nenhuma inflexão, mesmo trabalhando com concentrações maiores. Este resultado está de acordo com as observações de ... Moeller e Galasyn que notaram que em soluções diluídas

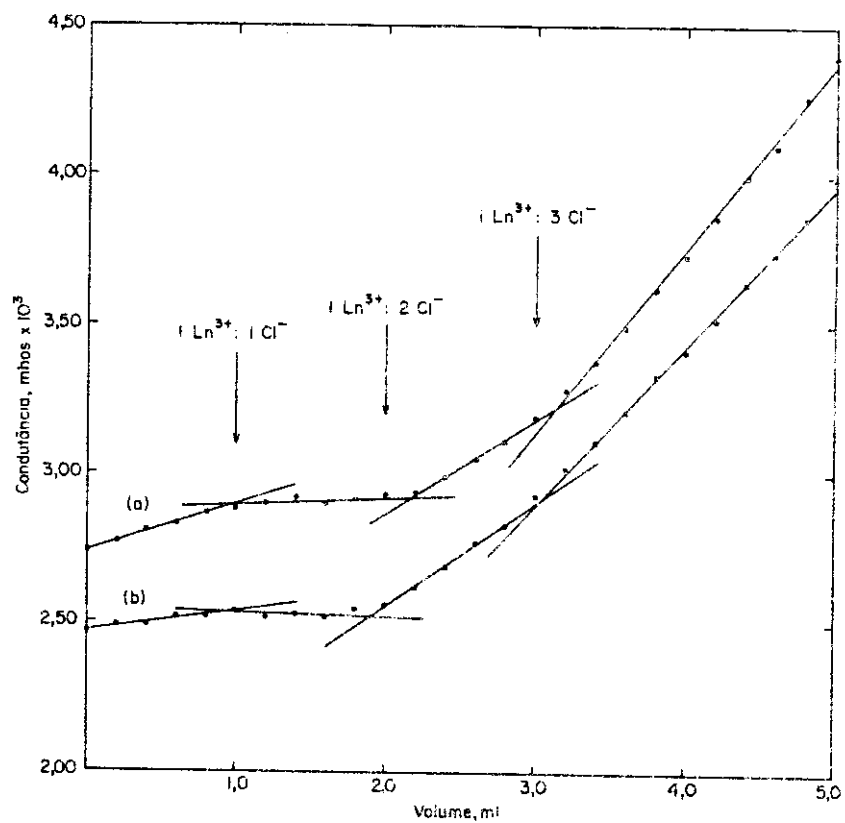


Fig. 3.6 - Titrulações condutométricas

a) 10,0 ml de solução $9,97 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $9,90 \cdot 10^{-2}$ M de LiCl em DMA.

b) 10,0 ml de solução $1,04 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Y}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $9,65 \cdot 10^{-2}$ M de LiCl em DMA.

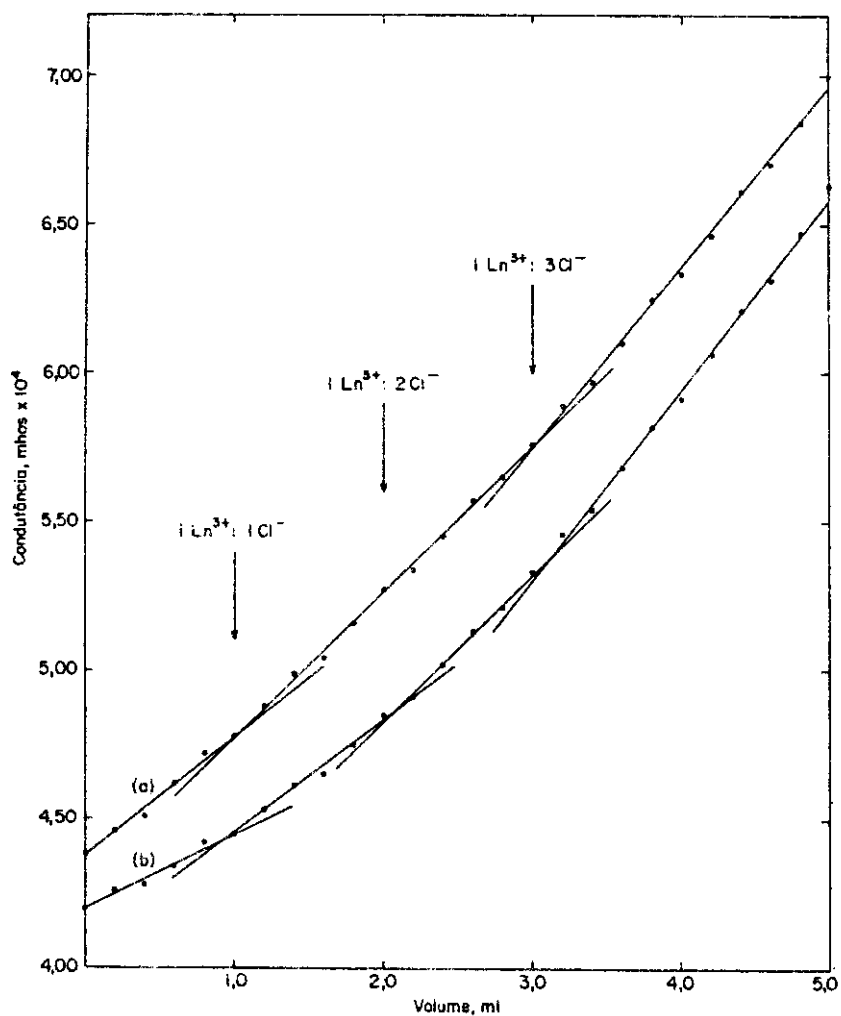


Fig. 3.7 - Titulações condutométricas

a) 10,0 ml de solução $9,47 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $9,65 \cdot 10^{-3}$ M de LiCl em DMA.

b) 10,0 ml de solução $9,54 \cdot 10^{-4}$ M de $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $9,65 \cdot 10^{-3}$ M de LiCl em DMA.

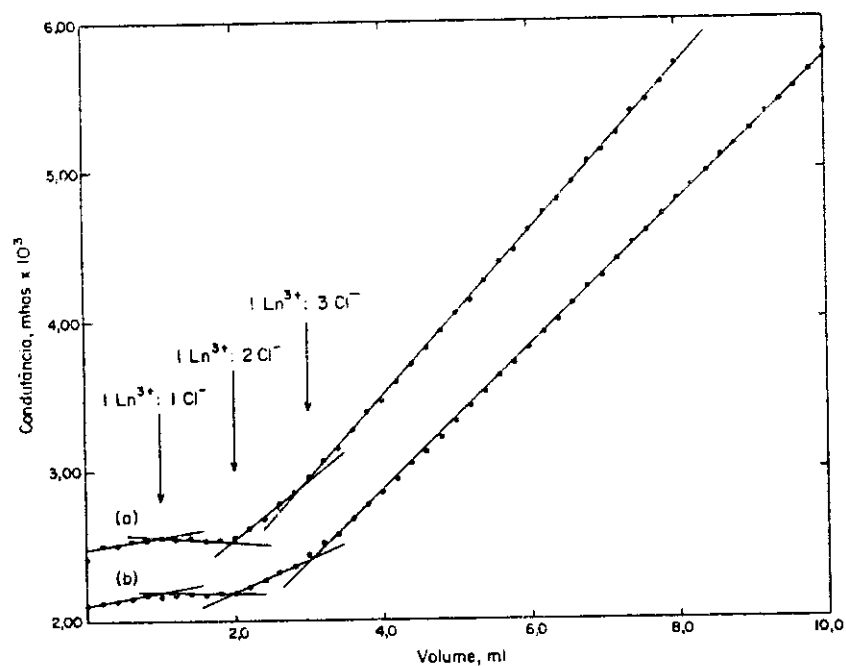


Fig. 3.8 - Titulações condutométricas

a) 10,0 ml de solução $1,02 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $9,65 \cdot 10^{-2}$ M de LiCl em DMA.

b) 10,0 ml de solução $1,03 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,00 \cdot 10^{-1}$ M de LiCl em DMA.

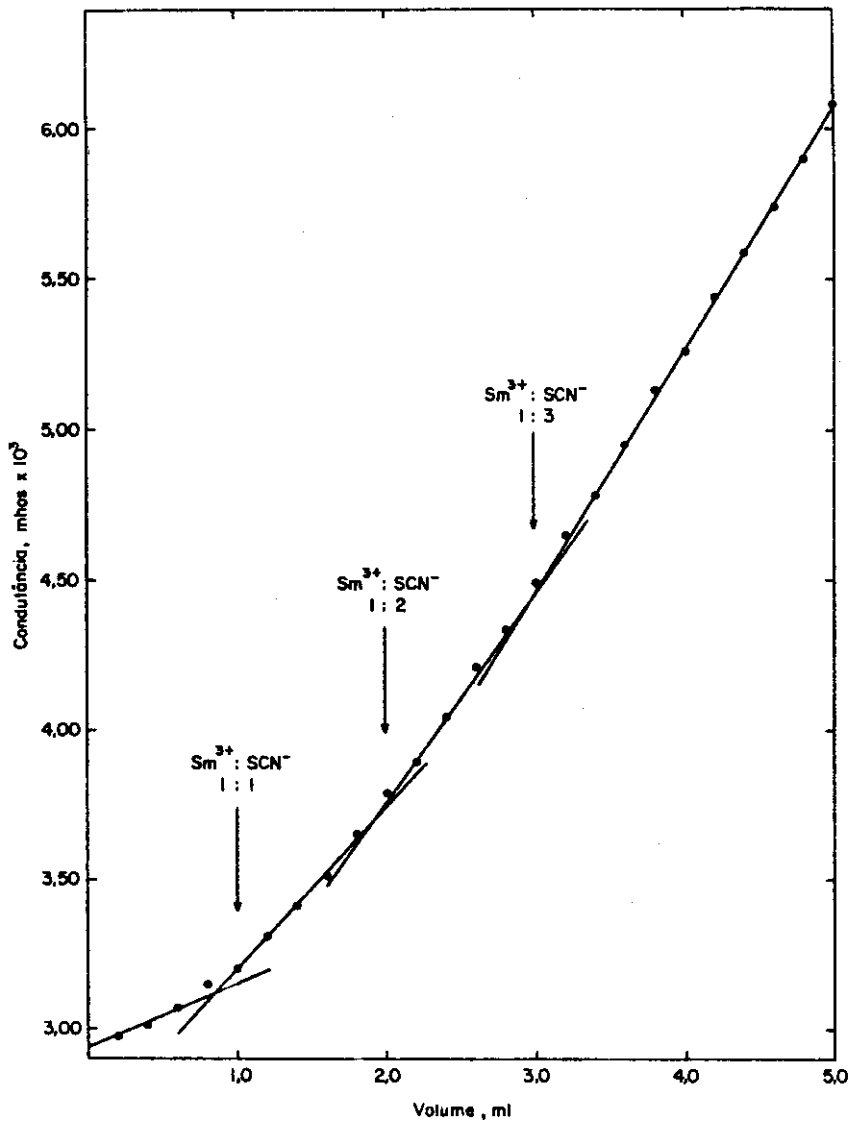


Fig. 3.9 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $1,08 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,00 \cdot 10^{-1}$ M de NaSCN em DMA.

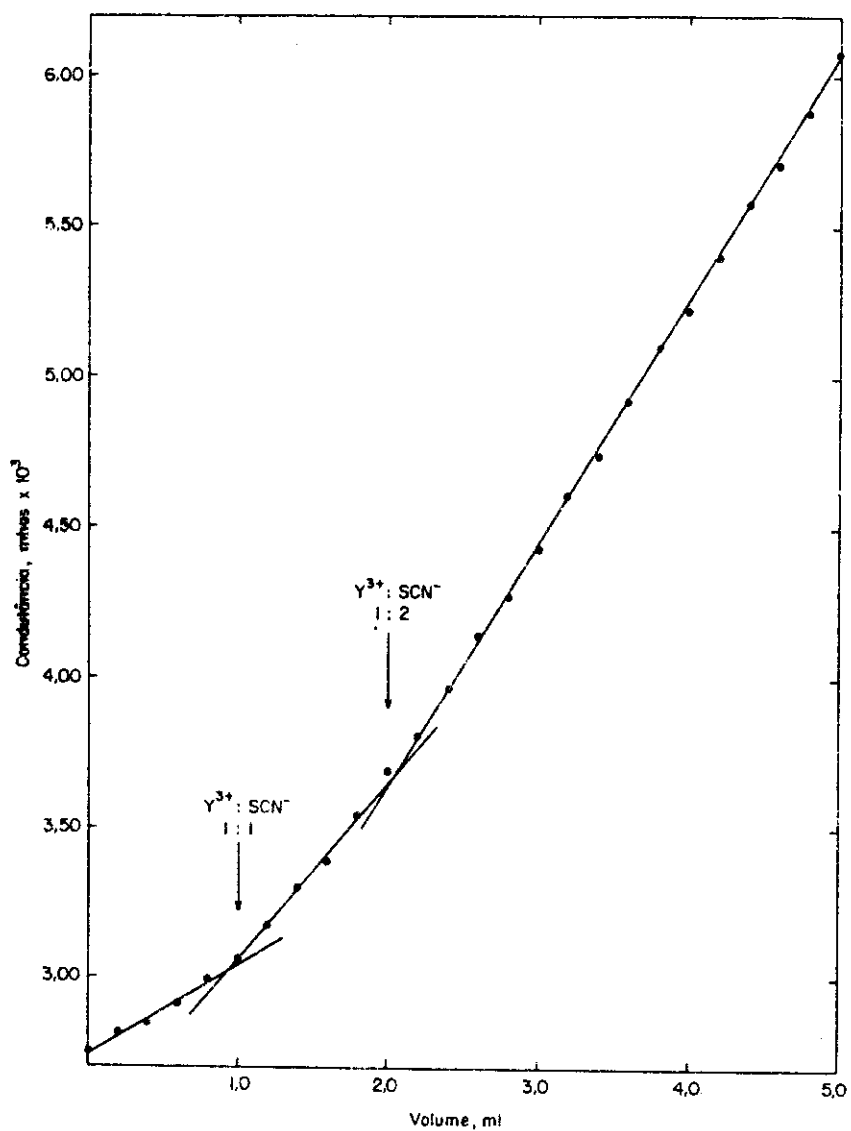


Fig. 3.10 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $1,04 \cdot 10^{-2}$ M de $Y(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,00 \cdot 10^{-1}$ M de NaSCN em DMA.

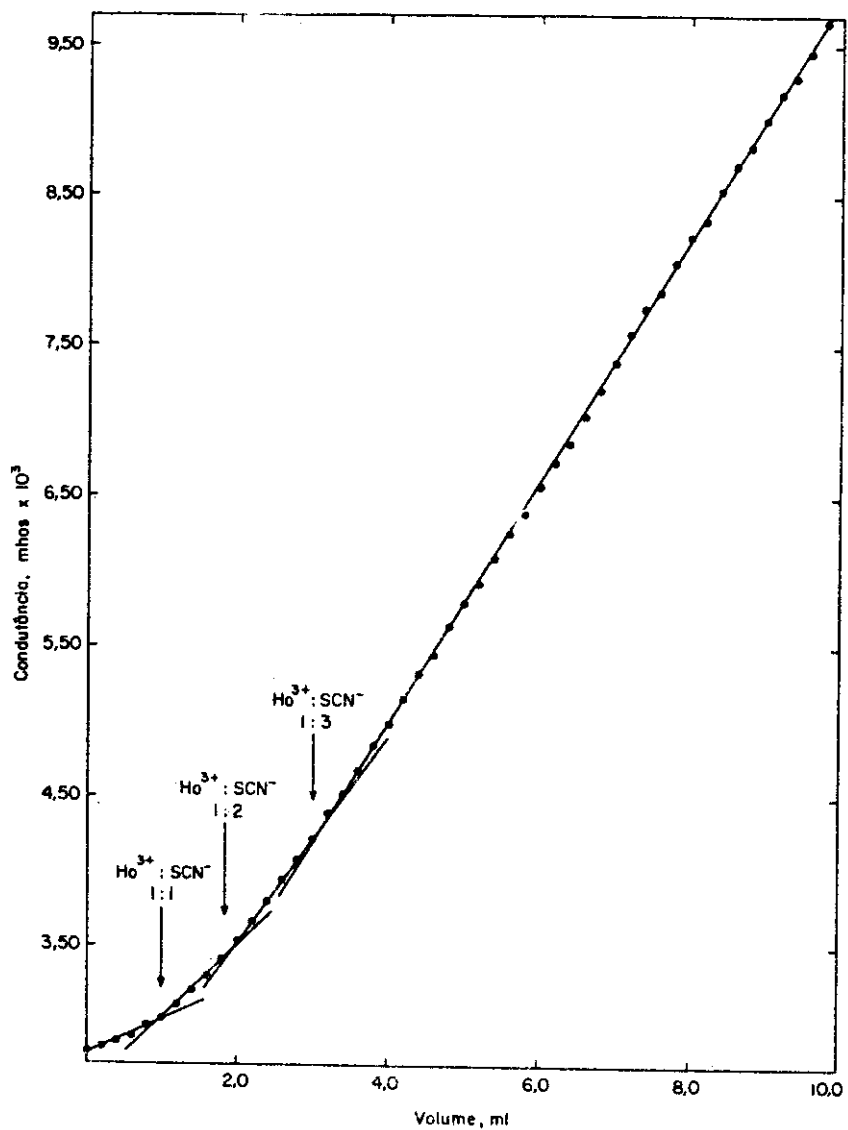


Fig. 3.11 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $1,03 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,00 \cdot 10^{-2}$ M de NaSCN em DMA.

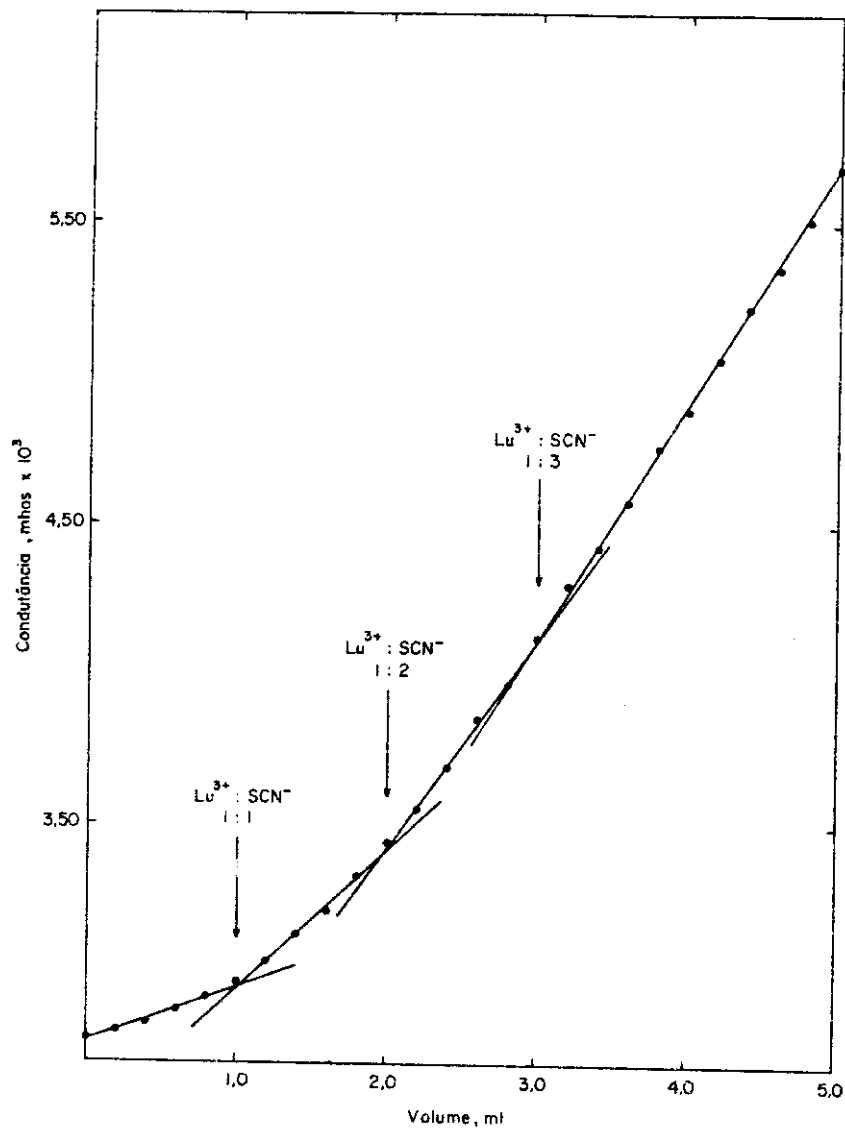


Fig. 3.12 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $9,90 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Lu}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,00 \cdot 10^{-1}$ M de NaSCN em DMA.

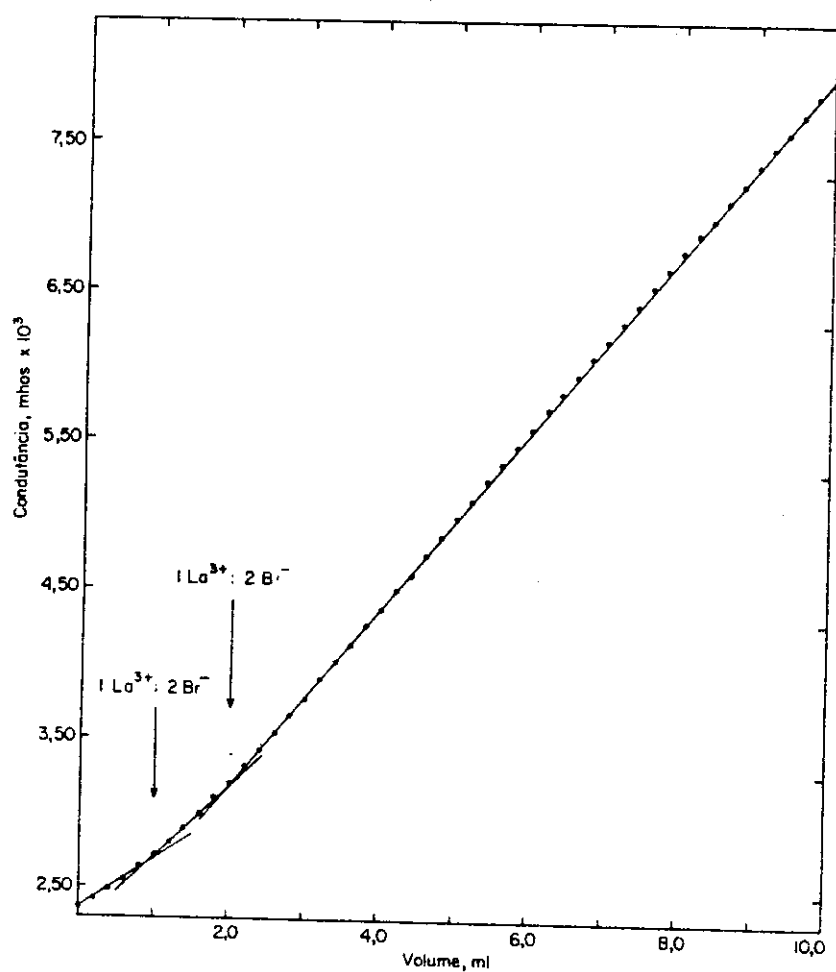


Fig. 3.13 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $9,47 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,02 \cdot 10^{-1}$ M de NaBr em DMA.

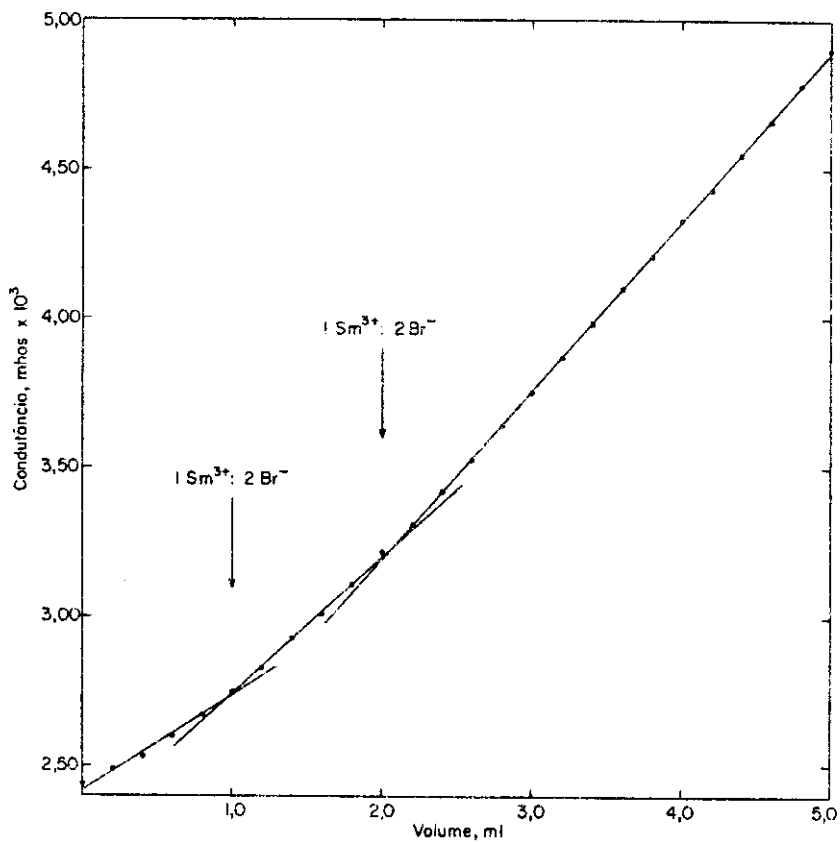


Fig. 3.14 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $1,08 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Sm}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,02 \cdot 10^{-1}$ M de NaBr em DMA.

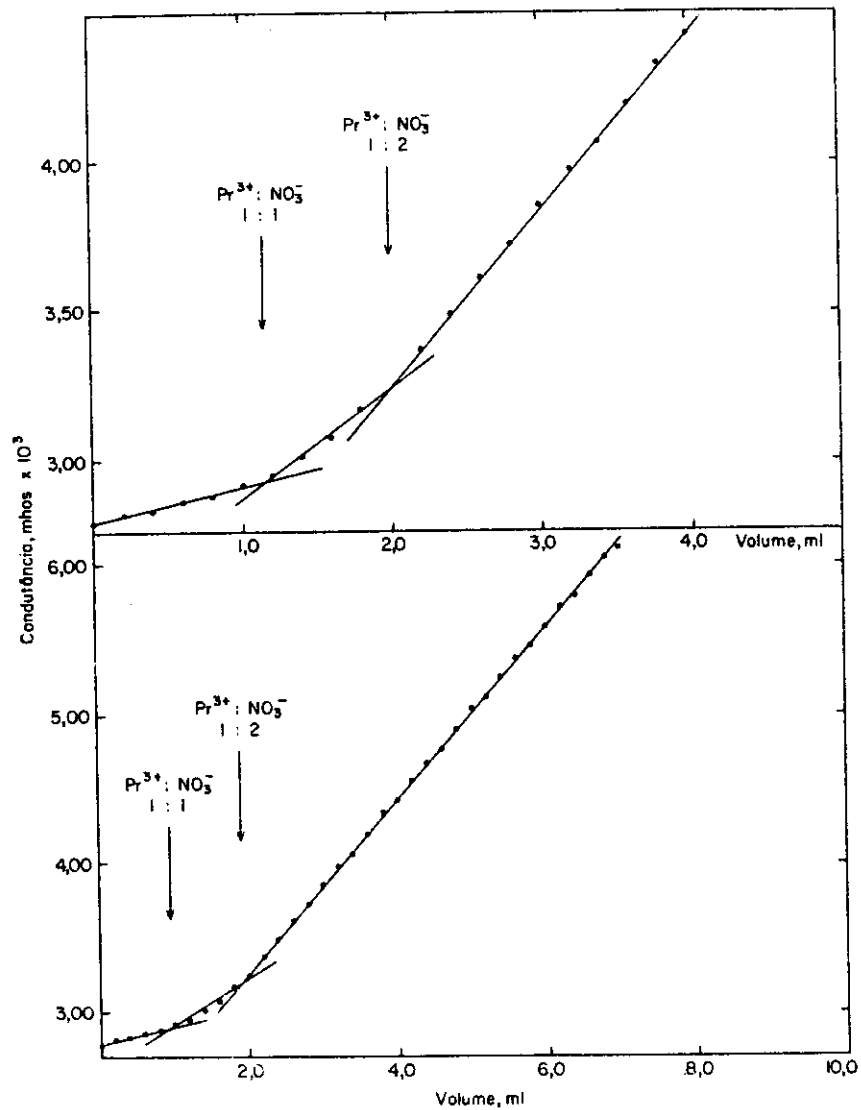


Fig. 3.15 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $1,02 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Pr}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $9,90 \cdot 10^{-2}$ M de NaNO_3 em DMA.

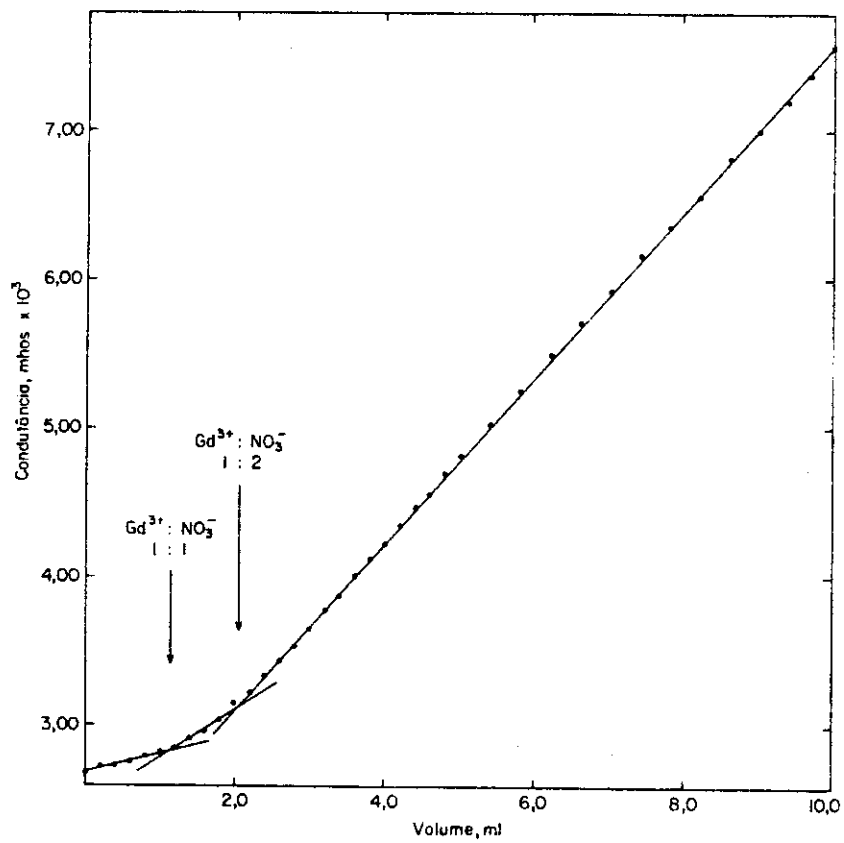


Fig. 3.16 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $9,74 \cdot 10^{-2}$ M de $Gd(ClO_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $9,90 \cdot 10^{-2}$ M de $NaNO_3$ em DMA.

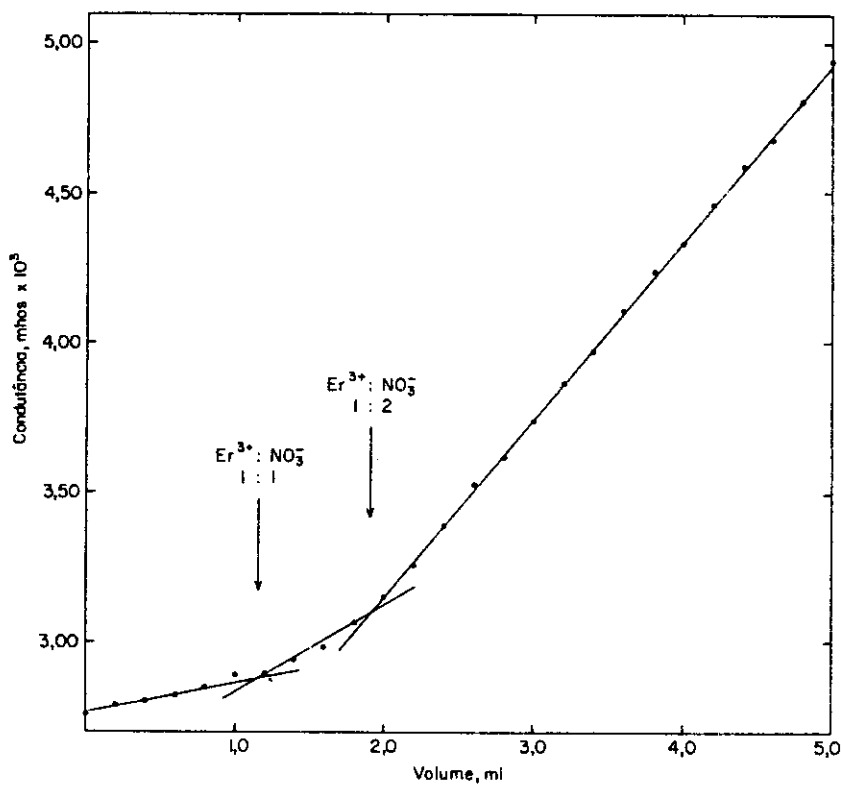


Fig. 3.17 - Titulação condutométrica de 10,0 ml de solução $1,01 \cdot 10^{-2}$ M de $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,00 \cdot 10^{-1}$ M de NaNO_3 em DMA.

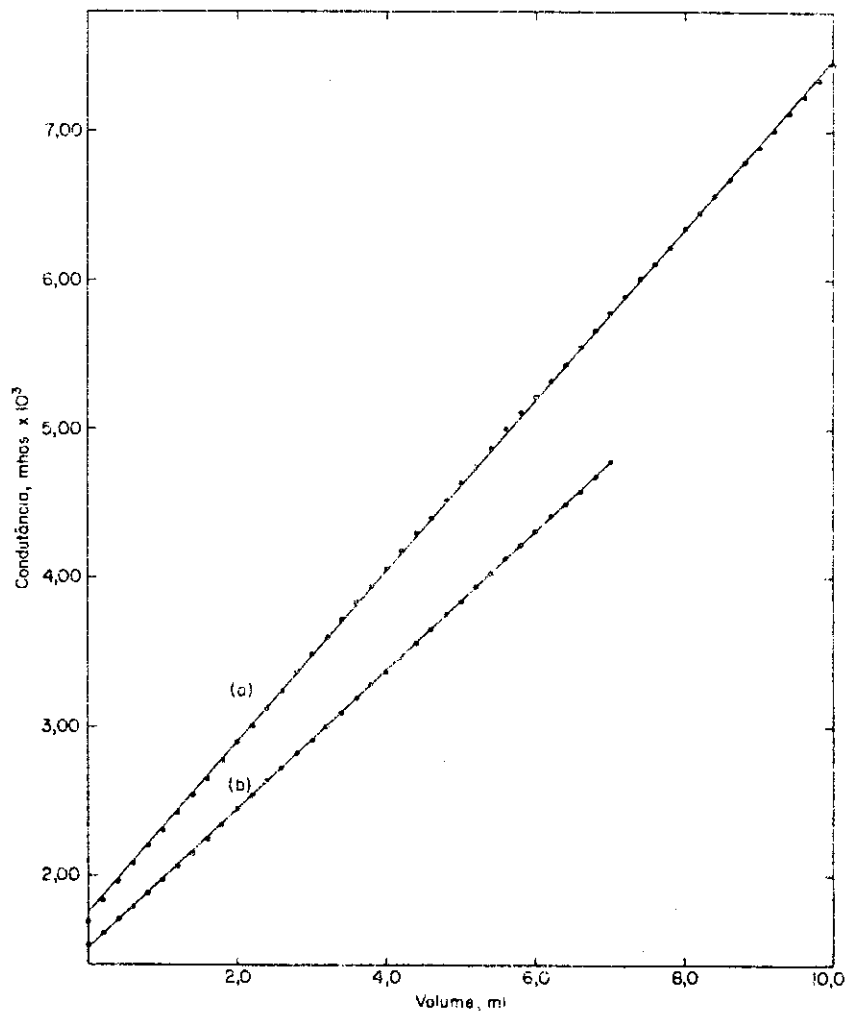


Fig. 3.18 - Titulações condutométricas

a) 10,0 ml de solução $9,47 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,00 \cdot 10^{-1}$ M de NaI em DMA.

b) 10,0 ml de solução $9,74 \cdot 10^{-3}$ M de $\text{Gd}(\text{ClO}_4)_3$, contendo 20,0 ml do solvente, com solução $1,00 \cdot 10^{-1}$ M de NaI em DMA.

os compostos de adição entre iodetos dos lantanídeos e dimetilformamida se comportam como eletrólitos 1:3. A figura 3.18 apresenta curvas de titulações de percloratos de lantânio e gadolínio com solução de iodeto de sódio.

Outra observação interessante de todas as curvas obtidas é que em nenhum caso notamos inflexões que indiquem relações superiores a 1:3, não há portanto nenhuma evidência da existência de espécies aniônicas nessas condições.

3.3 Estudo do comportamento de cloretos, brometos e nitratos em soluções de DMA, por via espectrofotométrica

Vicentini e Najjar²² verificaram que os espectros dos cloretos de terras raras em DMA são modificados pela adição de excesso de íon cloreto sob a forma de cloreto de lítio. Nós procuramos estudar de maneira mais completa essa influência com o objetivo de tentar caracterizar as espécies existentes em solução. Este estudo foi estendido também aos brometos e nitratos. Deixamos de aplicá-lo a tiocianatos e iodetos devido à dificuldades experimentais: no caso de tiocianatos é extremamente difícil evitar interferência de íons Fe^{3+} e no caso de iodetos observa-se oxidação a iôdo.

O estudo espectrofotométrico foi executado apenas para soluções de neodímio, hólmio e érbio, que são os íons que apresentam maiores variações no espectro. Os espectros foram determinados na região do visível e também no infra-vermelho próximo no caso do neodímio.

Em todos os casos partimos de soluções de percloratos dos lantanídeos e verificamos as variações do

espectro quando adicionávamos quantidades variáveis de, respectivamente, cloreto de lítio, brometo de sódio e nitrato de sódio.

As figuras 3.19 a 3.24 mostram claramente que há interação entre íons cloreto, brometo e nitrato respectivamente e os íons lantanídeos trivalentes em soluções de DMA. É interessante salientar que tais modificações do espectro ocorrem em todas as bandas observadas, porém apresentamos apenas algumas regiões onde tais modificações são pronunciadas.

3.3.1 Método das variações contínuas - As modificações observadas nos espectros das soluções de percloratos dos lantanídeos quando as mesmas continham quantidades variáveis de cloreto de lítio, brometo de sódio e nitrato de sódio, nos levaram à idéia de aplicar o método das variações contínuas de Job⁴⁴ a fim de obter evidências da formação de pares iônicos em solução. Procuramos aplicar o método às soluções de percloratos de neodímio e érbio contendo cloreto de lítio. Os dados obtidos não foram satisfatórios porque as diferenças de absorvância entre as soluções contendo a terra rara e cloreto de lítio de um lado e a solução contendo apenas o perclorato do lantanídeo foram muito pequenas, acarretando erros muito grandes. Apesar de não contarmos com bons resultados, mais uma vez ficou patente a existência de interações com evidências de espécies catiônicas em solução.

3.3.2 Método da razão molar - Em virtude do fato de que o método das variações contínuas não tivesse apresentado resultados satisfatórios e procurando obter outras evidências da existência de espécies complexas em solução, procuramos aplicar o método da razão molar que foi introduzido por Yoe e Jones⁴⁵ em 1944.

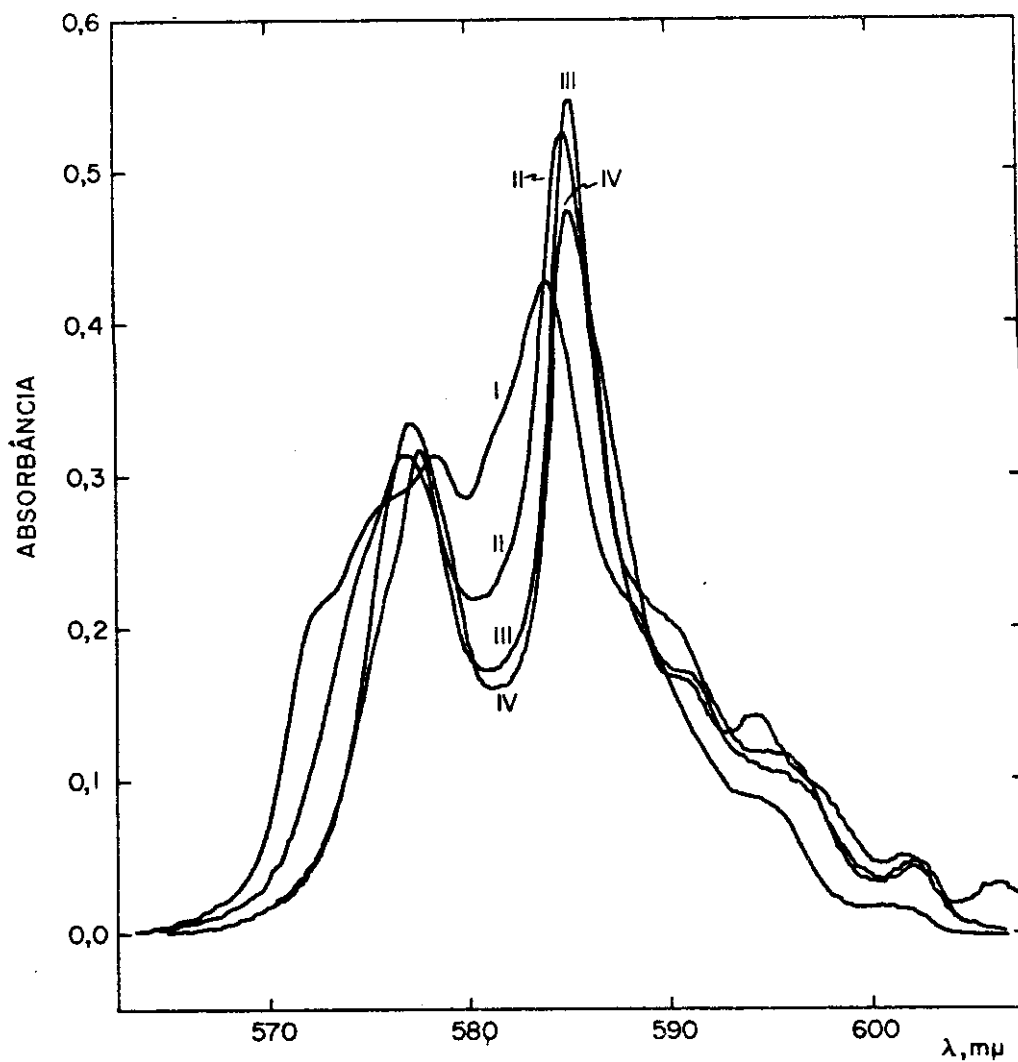


Fig. 3.19 - Espectros de absorção de soluções contendo $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ e LiCl

$$c_{\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$c_{\text{LiCl}}$$

- | | | |
|-----|---|--------------------------------|
| I | - | — |
| II | - | $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ |
| III | - | $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ |
| IV | - | $8,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$ |

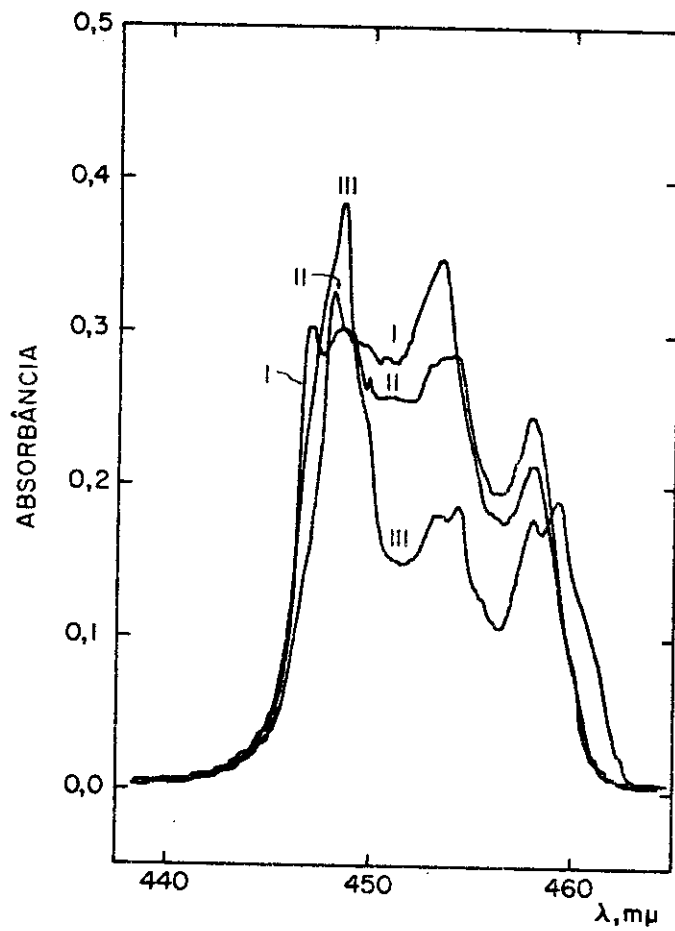


Fig. 3.20 - Espectros de absorção de soluções contendo $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$ e LiCl

$C_{\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

C_{LiCl}

I - $\frac{\quad}{\quad}$
 II - $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 III - $6,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

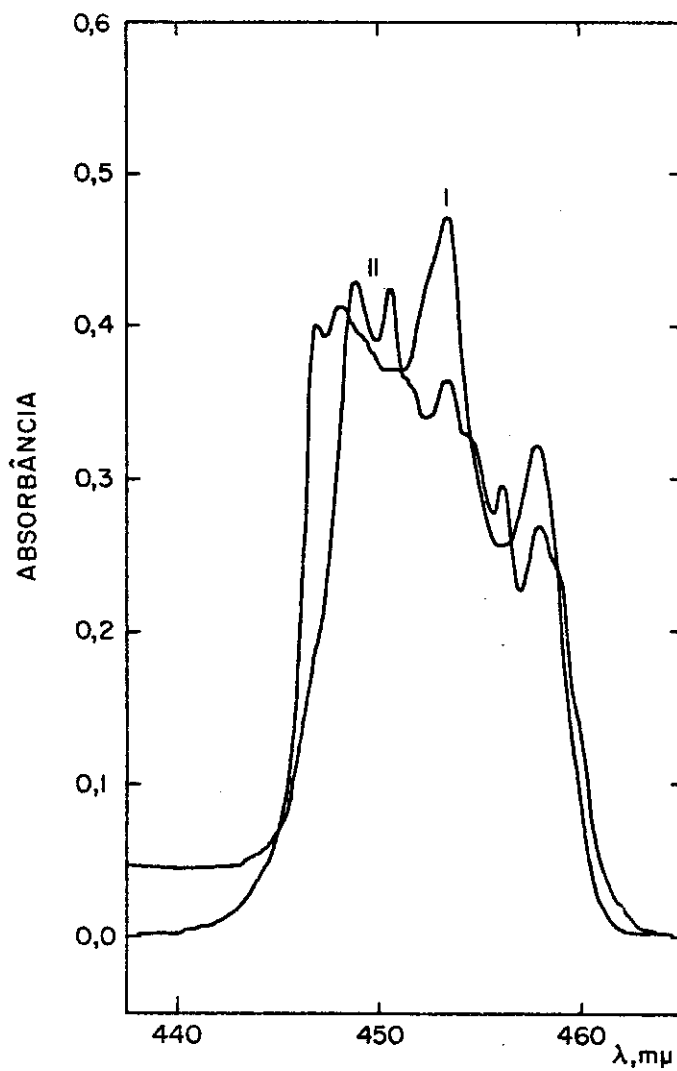


Fig. 3.21 - Espectros de absorção de so
luções contendo $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$ e NaBr .

$$C_{\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{\text{NaBr}}$$

I - —————

II - $8,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

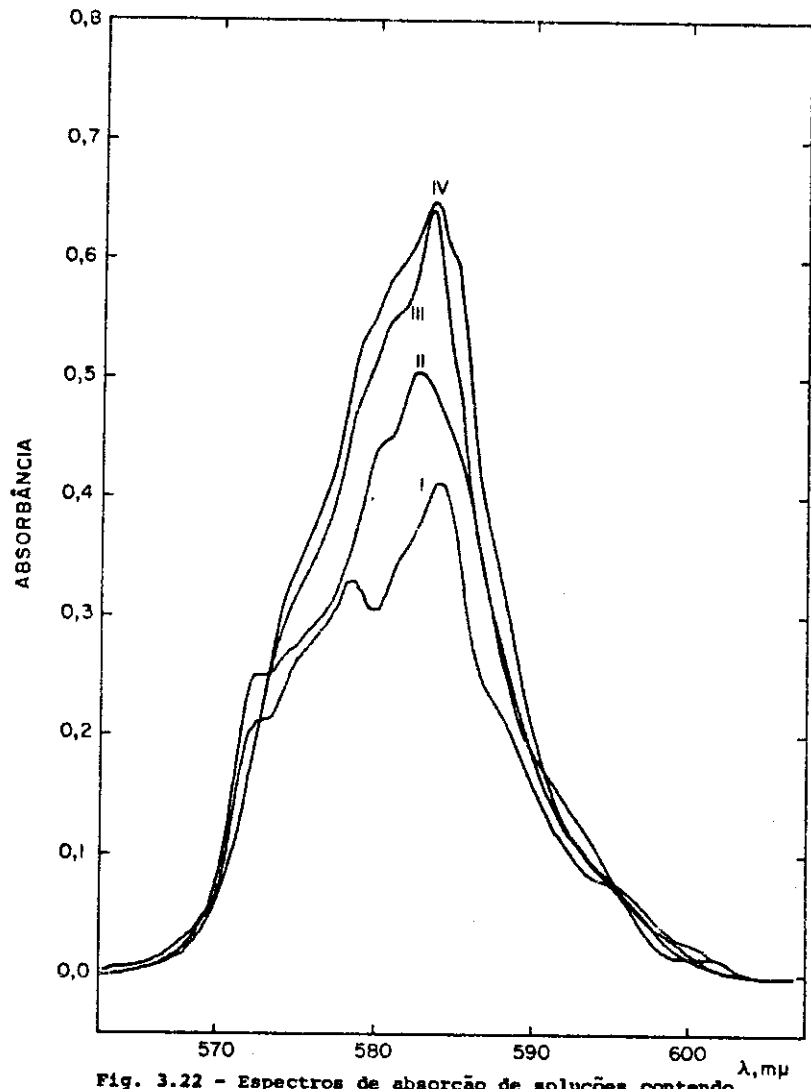


Fig. 3.22 - Espectros de absorção de soluções contendo $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ e NaNO_3 .

$C_{\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3} = 2,04 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

C_{NaNO_3}
 I - $2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

C_{NaNO_3}
 III - $4,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 IV - $8,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

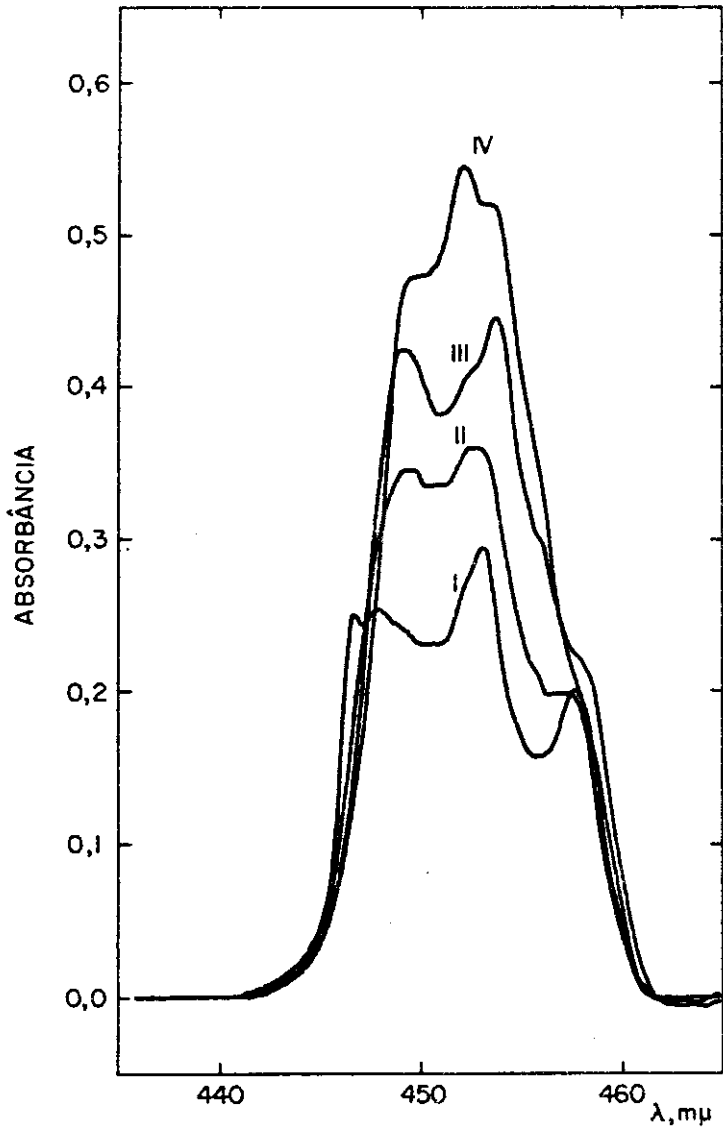


Fig. 3.23 - Espectros de absorção de soluções contendo $\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3$ e NaNO_3 .

$C_{\text{Ho}(\text{ClO}_4)_3} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

C_{NaNO_3}
 I - $\frac{C_{\text{NaNO}_3}}{1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}}$
 II - $1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

C_{NaNO_3}
 III - $3,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
 IV - $6,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

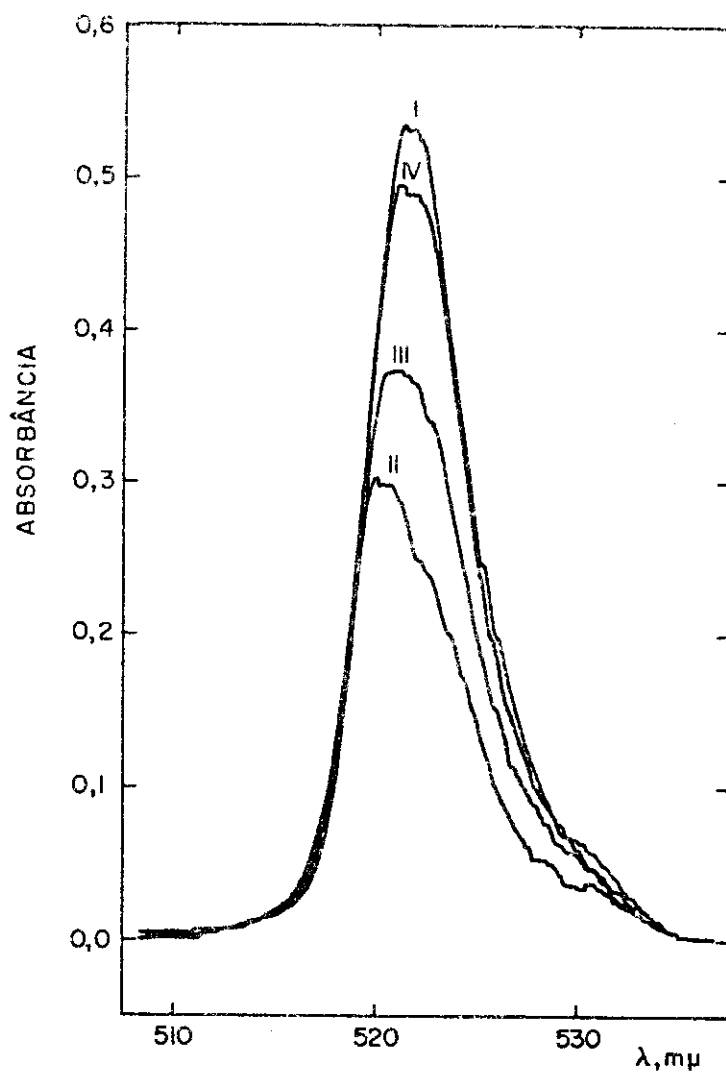


Fig. 3.24 - Espectros de absorção de soluções contendo $\text{Er}(\text{ClO}_4)_3$ e NaNO_3 .

$C_{\text{Er}(\text{ClO}_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

C_{NaNO_3}

I	-	—
II	-	$2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
III	-	$4,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$
IV	-	$8,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

Trabalhamos mais uma vez apenas com os percloratos de neodímio, hõlmio e ẽrbio que sãõ os elementos que apresentam as maiores variações nos espectros, na região do visível. Preparamos uma sãrie de soluções, mantendo fixa a concentração do perclorato de terra rara e em seguida variamos a concentração dos sais em estudo (cloreto de lítio, brometo de sõdio e nitrato de sõdio) atẽ atingir a proporção de uma parte do lantanídeo para quatro partes do sal. Em alguns casos fomos alẽm, chegando a relaões de uma parte do lantanídeo pa ra dez partes do sal em estudo, com o objetivo de verificar possíveis espãcies aniônicas, as quais nãõ foram constatadas.

As figuras 3.25 a 3.43 contẽm os resultados obtidos utilizando o mẽtodo da razão molar. Os grãficos foram traçados contendo em ordenadas a diferença entre a absorbãncia da soluão de perclorato da terra rara mais o sal em estudo e a absorbãncia de soluões contendo apenas o perclorato de terra rara (ΔA) no mesmo comprimento de onda, em abcissas a relaão entre as concentraões dos ânions respectivos e do cãtion lantanídico considerado. As figuras 3.25 a 3.27 apresentam alguns resultados obtidos nos estudos envolvendo perclorato de neodímio e cloreto de lítio, notando-se inflexões que indicam as espãcies $NdCl^{2+}$ e $NdCl_2^+$.

Na figura 3.27 apresentamos os dados obtidos em um espectrofotõmetro manual, no qual sãõ feitas leituras diretas apõs fixarmos um comprimento de onda e, como se pode observar, as mesmas espãcies sãõ evidenciadas. As figuras 3.28 a 3.31 apresentam alguns resultados obtidos a partir de soluões de percloratos de hõlmio e cloreto de lítio. Sãõ observadas evidẽncias das existẽncias de espãcies $HoCl^{2+}$, $HoCl_2^+$ e $HoCl_3$. As

figuras 3.32 e 3.33 apresentam dados obtidos pelo método da razão molar para soluções de perclorato de érbio contendo cloreto de lítio, notando-se inflexões que correspondem às espécies ErCl_2^+ e ErCl_3 . As figuras 3.34 a 3.36 contêm os dados relativos às soluções dos percloratos de neodímio e hólmio, contendo brometo de sódio. Existem evidências de espécies LnBr^{2+} , LnBr_2^+ e LnBr_3 . As figuras 3.37 a 3.43 apresentam os resultados obtidos com soluções dos percloratos dos lantanídeos em estudo com nitrato de sódio, notando-se evidências das espécies $\text{Ln}(\text{NO}_3)^{2+}$, $\text{Ln}(\text{NO}_3)_2^+$ e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$. É importante salientar que foram obtidas outras evidências em outros comprimentos de onda estudados que deixamos de apresentar na forma de gráficos, pois acreditamos ter apresentado número suficiente de dados para comprovar a existência das espécies mencionadas em solução de DMA e que também já foram apresentadas nas titulações condutométricas. O método da razão molar apontou ainda espécies como LnBr_3 e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ que não haviam sido verificadas no estudo por via condutométrica.

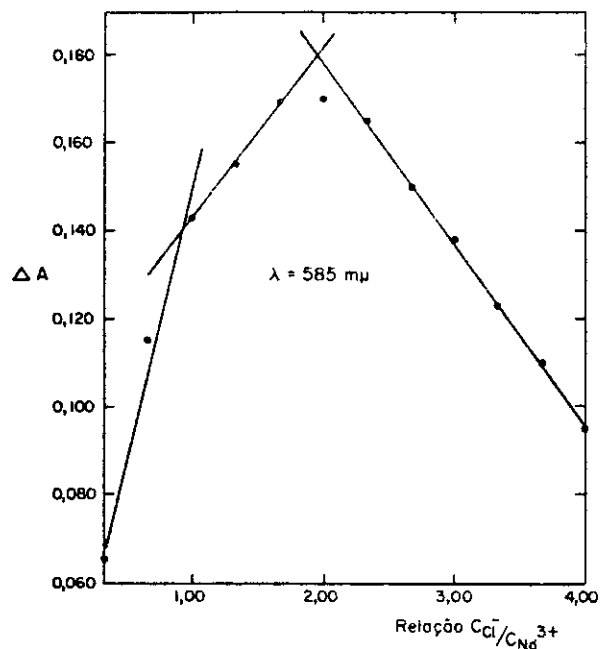


Fig. 3.26 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Nd(ClO_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

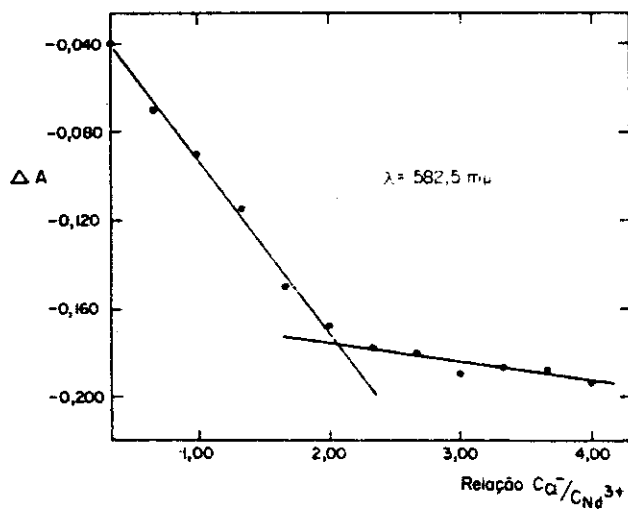


Fig. 3.25 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Nd(ClO_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

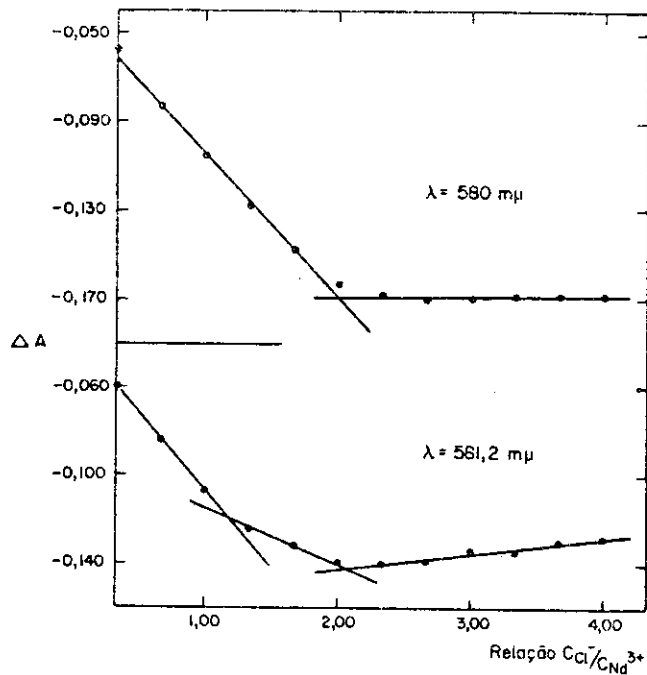


Fig. 3.27 - Método da razão molar - Carl Zeiss
 $C_{Ni(ClO_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

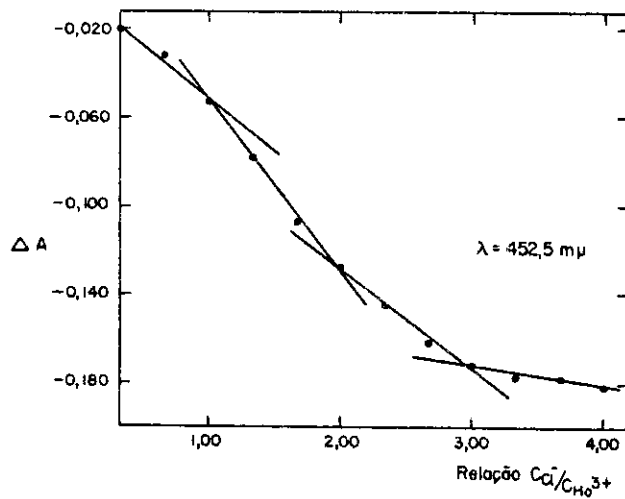


Fig. 3.28 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Ni(ClO_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

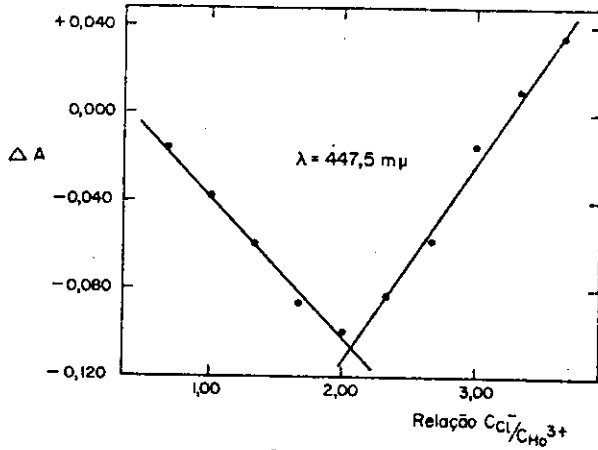


Fig. 3.29 - Método da razão molar - Cary 14
 $\text{C}_{\text{Ho}}(\text{ClO}_4)_3 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

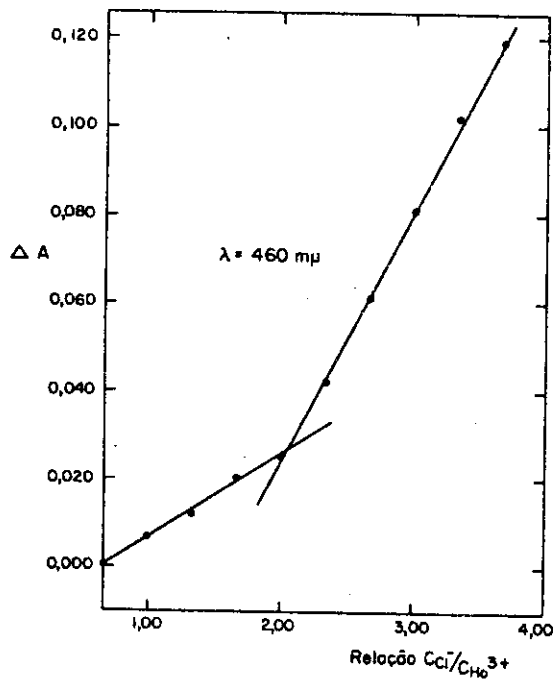


Fig. 3.30 - Método da razão molar - Cary 14
 $\text{C}_{\text{Ho}}(\text{ClO}_4)_3 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

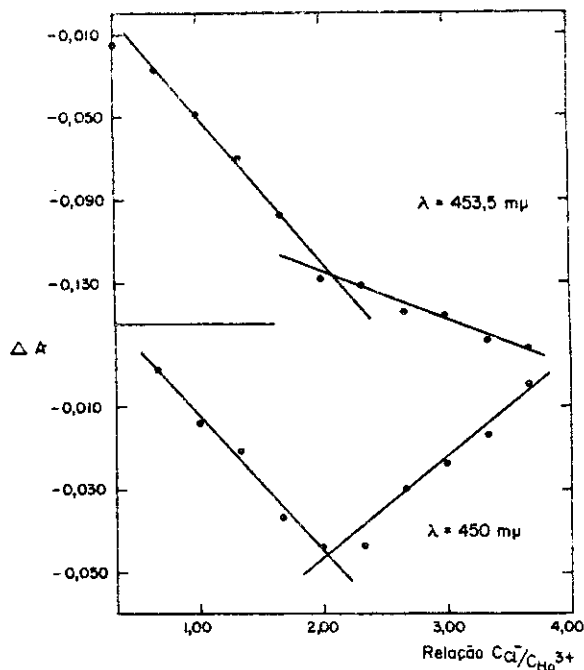


Fig. 3.31 - Método da razão molar - Carl Zeiss
 $C_{\text{Ho}}(\text{ClO}_4)_3 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

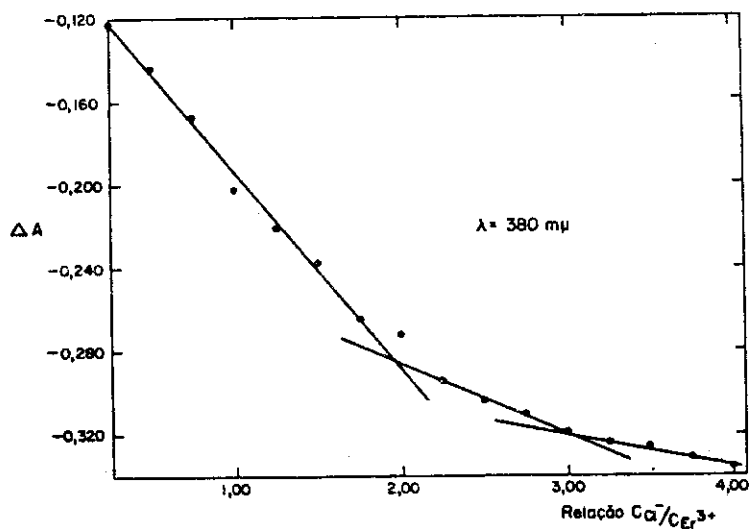


Fig. 3.32 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{\text{Er}}(\text{ClO}_4)_3 = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

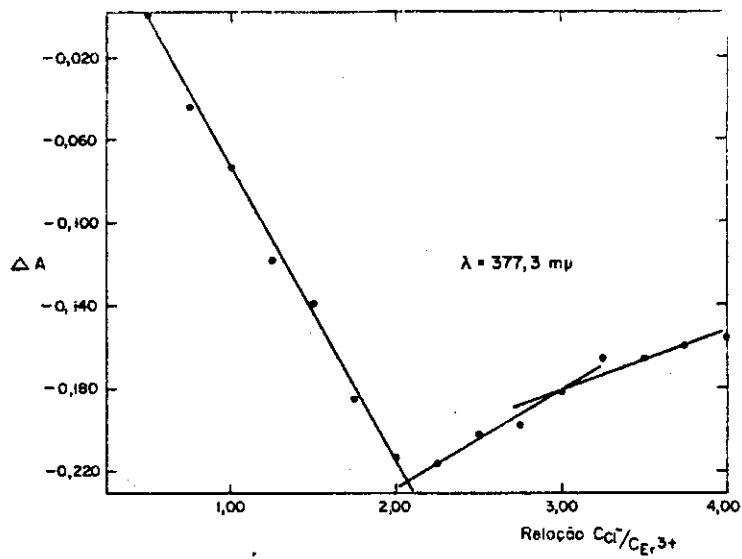


Fig. 3.33 - Método da razão molar - Ceri Zeiss
 $C_{\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

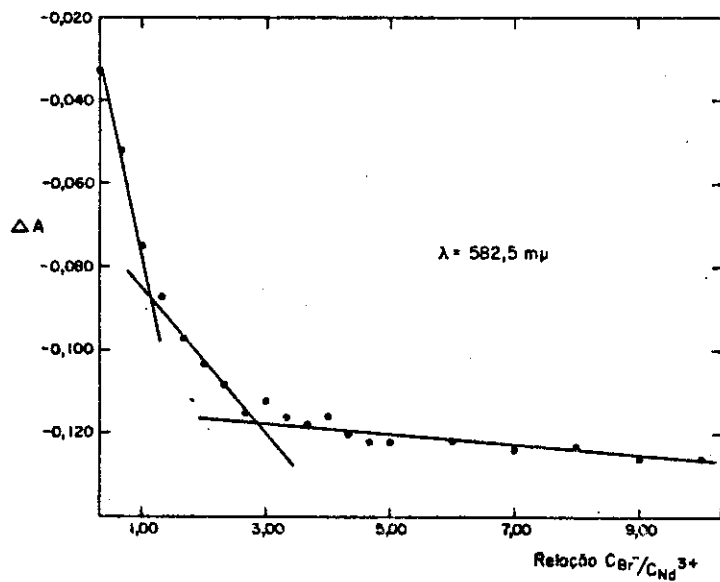


Fig. 3.34 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{\text{Ce}(\text{ClO}_4)_3} = 1,80 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

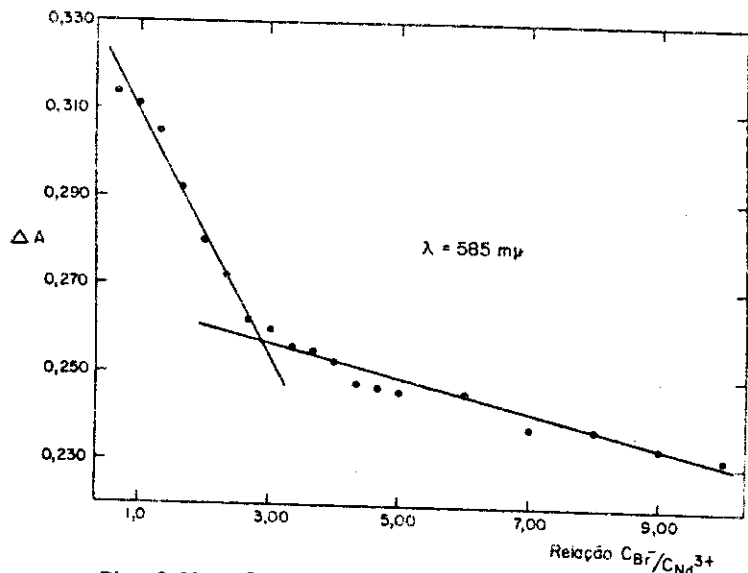


Fig. 3.35 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Nd(NO_3)_2} = 1.50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

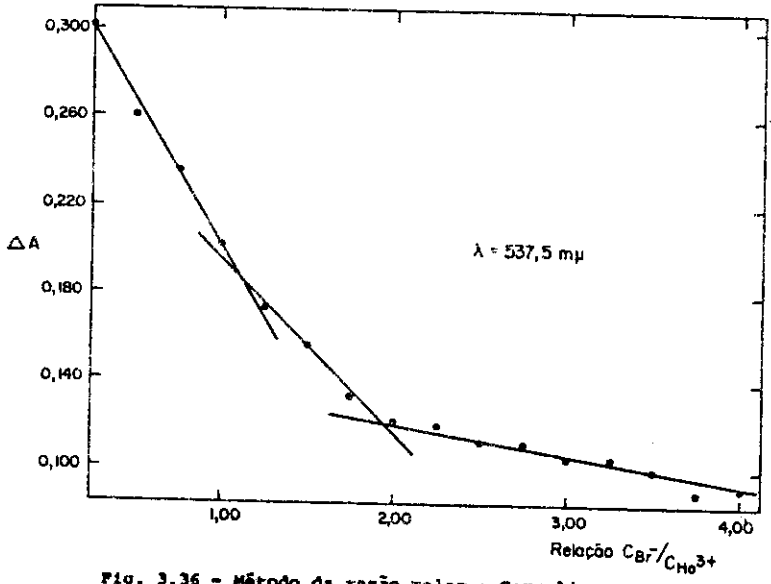


Fig. 3.36 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Ho(NO_3)_3} = 2.08 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

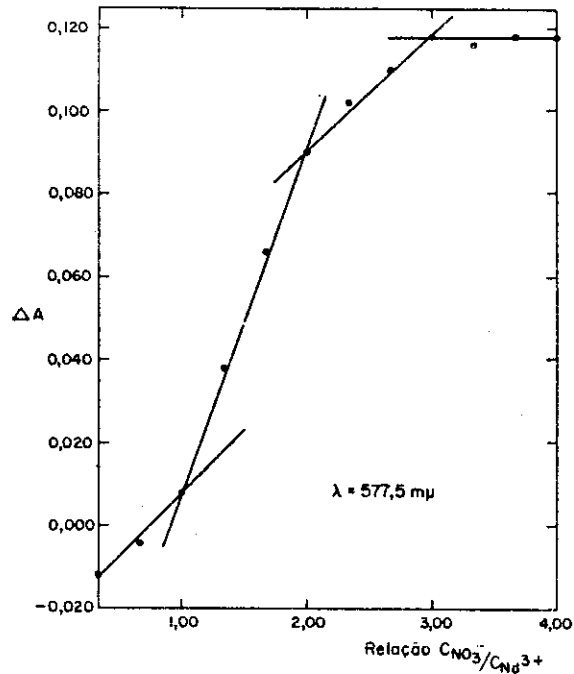


Fig. 3.37 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Nd(ClO_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

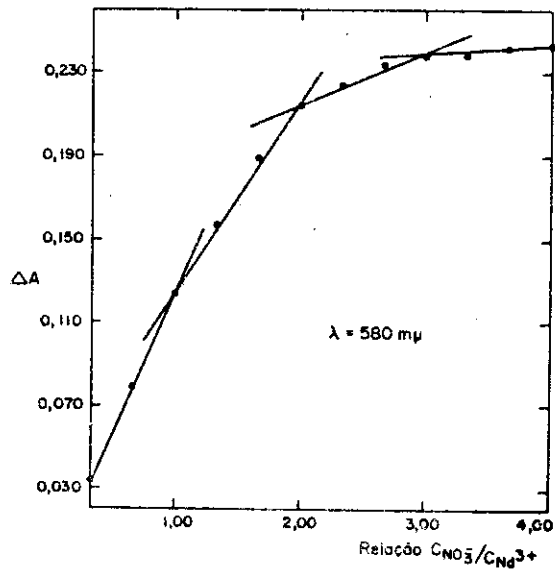


Fig. 3.38 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Nd(ClO_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

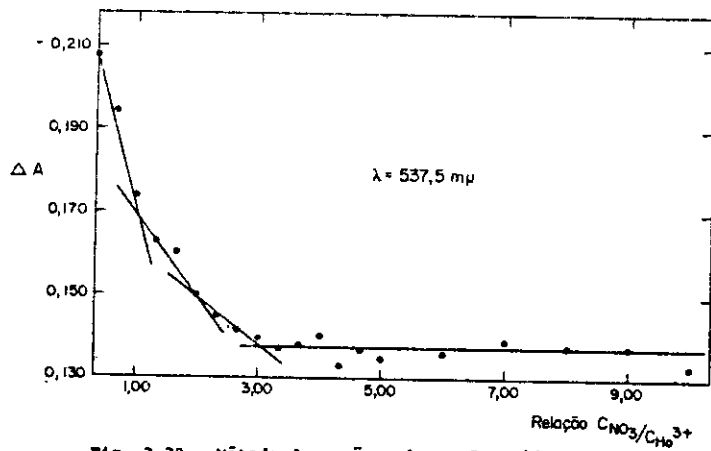


Fig. 3.39 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Ho(ClO_4)_3} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

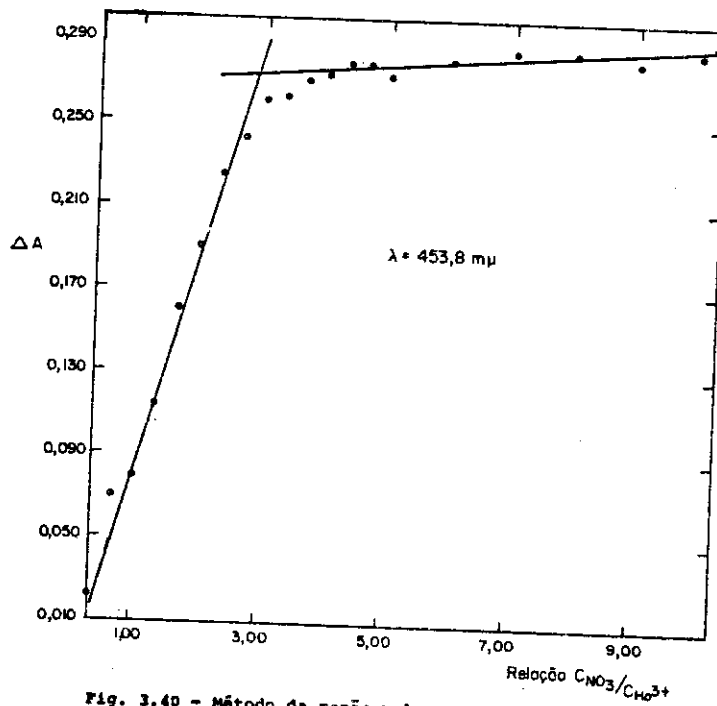


Fig. 3.40 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Ho(ClO_4)_3} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

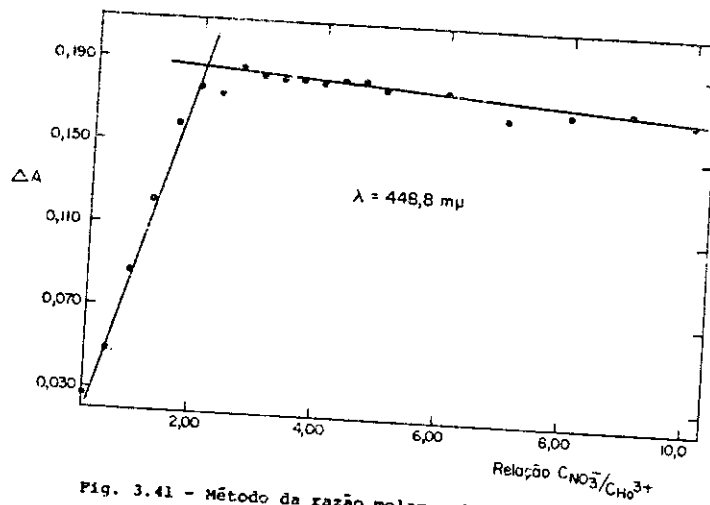


Fig. 3.41 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Ho(ClO_4)_3} = 1,50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

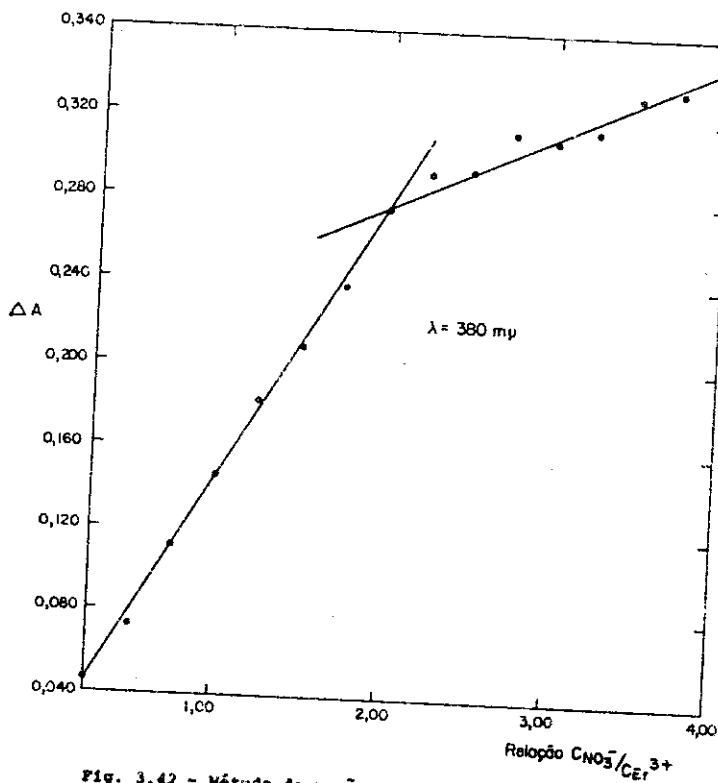


Fig. 3.42 - Método da razão molar - Cary 14
 $C_{Er(ClO_4)_3} = 2,00 \cdot 10^{-2} \text{ M}$

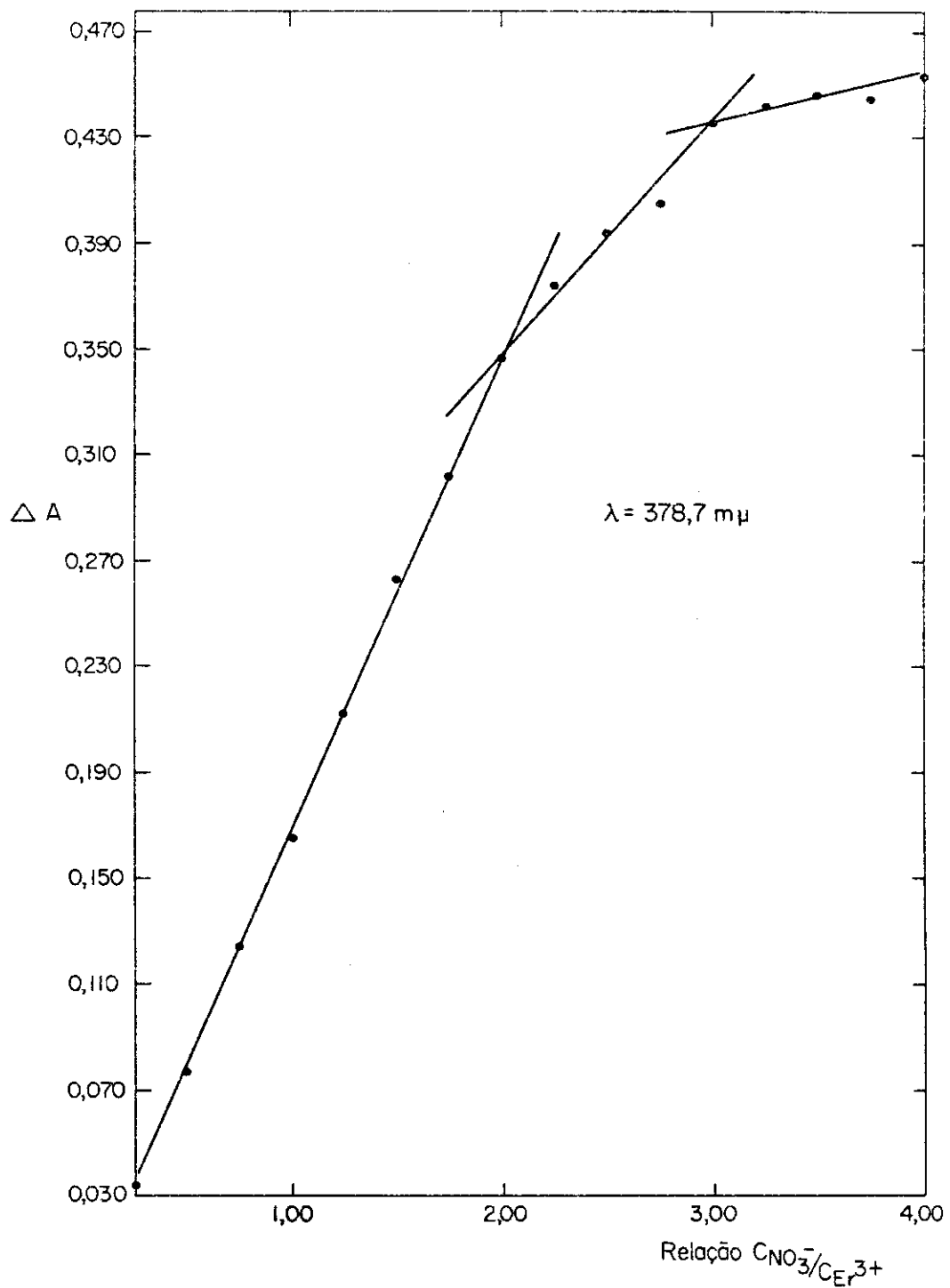
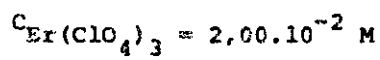


Fig. 3.43 - Método da razão molar - Cary 14



4. RESUMO

O presente trabalho envolveu, inicialmente, a preparação de compostos de adição entre brometos lantanídicos, inclusive o ítrio e a dimetilacetamida. Duas séries de compostos foram obtidas, sendo uma de compostos anidros, de composição geral $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}$ e Dy). Na segunda série obtivemos compostos hidratados de fórmula geral $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$ e Y), fato que foi comprovado por meio de análise e pelos espectros na região do infra-vermelho. Os compostos apresentaram, de acordo com os diagramas de raios-X (método do pó), três séries isomorfas. A primeira série compreende os compostos do lantânio até o európio e a segunda os compostos de gadolínio, térbio e disprósio. A terceira série compreende todos os compostos hidratados.

Os espectros na região do infra-vermelho permitiram concluir que a ligação da DMA se dá através do grupo carbonila, notando-se um deslocamento pronunciado da vibração de estiramento do grupo C=O para regiões de menor frequência ($\sim 60 \text{ cm}^{-1}$).

Medidas de condutância em nitrometano forneceram valores que se aproximam daqueles que correspondem a eletrólitos do tipo 1:1 e em DMA valores que correspondem, aproximadamente, a eletrólitos do tipo 1:2.

Na segunda parte deste trabalho estudamos o comportamento de soluções de percloratos anidros de terras raras em relação a soluções de cloreto de lítio, brometo, iodeto, tiocianato e nitrato de sódio, em DMA, por

via condutométrica com o objetivo de constatar as possíveis interações entre o cátion lantanídico e os ânions dos sais estudados. Inicialmente procuramos verificar o comportamento dos percloratos dos lantanídeos e dos demais sais isoladamente, para em seguida estudar as interações. Os resultados obtidos permitiram evidenciar a existência de espécies catiônicas e neutras, de composição LnX^{2+} e LnX_2^+ , onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e NCS^- e NO_3^- e LnX_3 onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e NCS^- .

Com o objetivo de obter outras evidências da existência dessas espécies executamos também um estudo espectrofotométrico entre os percloratos de neodímio, ~~h~~ mío e érbio, com cloreto de lítio, nitrato e brometo de sódio, na própria DMA. Através do método da razão molar pudemos novamente constatar espécies LnX^{2+} , LnX_2^+ e LnX_3 , onde $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e NO_3^- . É interessante salientar que essas espécies devem estar solvatadas pela DMA e ainda que em nenhum caso se pôde comprovar a existência de espécies aniônicas nas condições de trabalho.

5. BIBLIOGRAFIA

1. D. I. Ryabchikov e E. A. Terent'eva
C. R. Acad. Sci. U.S.S.R. 51, 291 (1946);
Chem. Abstr. 40, 6362 (1946).
2. D. I. Ryabchikov e E. A. Terent'eva
Izv. Akad. Nauk S.S.S.R., Otd.Khim.Nauk 44 (1949);
Chem. Abstr. 43, 4969 (1949).
3. J. K. Marsh
J. Am. Chem. Soc. 577 (1950).
4. J. K. Marsh
J. Chem. Soc. 1337 (1951).
5. N. K. Dutt
J. Indian Chem. Soc. 28, 533 (1951);
Chem. Abstr. 46, 4945 (1951).
6. N. K. Dutt e H. G. Mukherjee
J. Indian Chem. Soc. 30, 272 (1953);
Chem. Abstr. 47, 12091 (1953).
7. N. K. Dutt e N. Goswami
J. Indian Chem. Soc. 30, 275 (1953);
Chem. Abstr. 48, 1194 (1954).
8. T. Moeller e V. Galasyn
J. Inorg. Nucl. Chem. 12, 259 (1960).
9. T. Moeller, V. Galasyn e J. Xavier
J. Inorg. Nucl. Chem. 15, 259 (1960).
10. K. W. Bagnall, A. M. Deane, T. L. Markin, P. S. Robinson e M. A. A. Stewart
J. Chem. Soc. 1611 (1961).

11. K. W. Bagnall, P. S. Robinson e M. A. A. Stewart
J. Chem. Soc. 4060 (1961).
12. K. W. Bagnall, D. Brown e A. M. Deane
J. Chem. Soc. 1655 (1962).
13. K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones e P. S. Robinson
J. Chem. Soc. 2531 (1964).
14. K. W. Bagnall, D. Brown, P. J. Jones e J. G. H. Preez
J. Chem. Soc. 3594 (1965).
15. W. E. Bull, S. K. Madan e J. E. Willis
Inorg. Chem. 2, 303 (1963).
16. T. Moeller e G. Vicentini
J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1477 (1965).
17. S. S. Krishnamurthy e S. Soundararajan
Curr. Sci. 35, 389 (1966);
Chem. Abstr. 65, 14817 (1966).
18. S. S. Krishnamurthy e S. Soundararajan
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1689 (1966).
19. G. Vicentini e E. de Carvalho Filho
J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2987 (1966).
20. G. Vicentini, M. Perrier, J.C. Prado e R. Najjar
An. Acad. Brasil. Cienc. 39, 149 (1967).
21. G. Vicentini e J. C. Prado
Cien. e Cult. 19, 687 (1967).
22. G. Vicentini e R. Najjar
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2771 (1968).
23. G. Vicentini, M. Perrier e J. C. Prado
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 825 (1969).

24. G. Vicentini, R. Najjar e C. Airoidi
An. Acad. Brasil. Cienc. 41, 375 (1969).
25. S. S. Krishnamurthy e S. Soundararajan
Curr. Sci. 38, 16 (1969);
Chem. Abstr. 70, 63649 (1969).
26. V. N. Krishnamurthy e S. Soundararajan
Proc. Indian Acad. Sci. 65, 148 (1967);
Chem. Abstr. 67, 15437 (1967).
27. L. J. Sauro e T. Moeller
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 953 (1968).
28. W. V. Miller e S. K. Madan
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 2785 (1968).
29. W. V. Miller e S. K. Madan
J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 3287 (1968).
30. G. Condorelli e A. Seminara
Boll. Sedute Accad. Gioenia Sci. Natur. Catania
9, 87 (1967);
Chem. Abstr. 69, 83012 (1968).
31. G. Vicentini e M. Perrier
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 957 (1969).
32. S. S. Krishnamurthy e S. Soundararajan
Can. J. Chem. 47, 995 (1969).
33. G. A. Pneumaticakis
Chem. Ind. (London) 26, 882 (1968);
Chem. Abstr. 69, 40870 (1968).
34. J. T. Donoghue e D. A. Peters
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 467 (1969).
35. E. Giesbrecht e L. B. Zinner
Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 575 (1969).

36. J. T. Donoghue, E. Fernandez, J.A. McMillan e
D. A. Peters
J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1431 (1969).
37. A. I. Vogel
"A Text-Book of Quantitative Inorganic Analysis",
29 ed., p. 698, Longmans, Green and Co., London
(1957).
38. A. J. Carty
Can. J. Chem. 44, 1881 (1966).
39. R. G. Pearson
J. Chem. Educ. 45, 581, 643 (1968).
40. N. S. Gill e R. S. Nyholm
J. Chem. Soc. 3997 (1959).
41. G. A. Barclay, R.S. Nyholm e R.V. Parish
J. Chem. Soc. 4433 (1961).
42. D. A. Couch, P.S. Elmes, J.E. Fergusson,
M. L. Greenfield e C. J. Wilkins
J. Chem. Soc. 1813 (1967).
43. J. L. Ryan e C. K. Jørgensen
J. Phys. Chem. 70, 2845 (1966).
44. P. Job
Ann. Chim. [10] , 9, 113 (1928).
45. J. H. Yoe e A. L. Jones
Ind. Eng. Chem. Anal. Ed. 16, 111 (1944).