UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE HEXAFLUOROFOSFATOS DE
ÍTRIO E LANTANÍDEOS (III) E A N,N -DIMETILACETAMIDA (DMA)

LILIAN ROTHSCILD FRANCO DE CARVALHO
Dissertação de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. GERALDO VICENTINI

SÃO PAULO
1976

Ao Ricardo.

Aos meus pais.

Ao Prof. Dr. Geraldo Vicentini,

o meu agradecimento sincero pela
orientação desprendida, efetiva
e amiga, durante os nossos estu-
dos e trabalhos e ainda, pela
sua dedicação, estímulo e inte-
resse na realização deste traba-
lho.

Agradeço:

À Profa.Dra. Ebe B. Melardi, pela oportunidade oferecida;

À Profa.Dra. Léa B. Zinner, pela colaboração e incentivo.

Ao Sr. Paulo Ernesto Mori, do Instituto de Geociências, pelas determinações dos diagramas de raios-X;

Ao colega Abel de Oliveira, pela execução de partes dos espectros na região do visível;

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelas Bolsas concedidas e pela ajuda financeira;

À Srta. Yvone de Abreu pelo zelo com que procurou datilografar os originais;

Aos Professores, bolsistas e funcionários do Instituto de Química, que contribuíram para a realização deste trabalho.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO	1
1.1 Objetivo e apresentação do trabalho	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	5
2.1 Compostos de adição entre sais de lantanídeos incluindo ítrio e a DMA	5
3. PARTE EXPERIMENTAL	17
3.1 MATÉRIAS PRIMAS	17
3.1.1 Óxidos dos elementos lantanídeos e ítrio	17
3.1.2 Hexafluorofosfato de amônio	17
3.1.3 N,N-dimetilacetamida (DMA)	17
3.1.4 Solventes	18
3.1.5 Resina de troca iônica	18
3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	19
3.2.1 Preparação dos carbonatos básicos de lantanídeos e de ítrio	19
3.2.2 Preparação do ácido hexafluorofosfórico.	19
3.2.3 Preparação dos hexafluorofosfatos de lan tanídeos e de ítrio	19
3.2.4 Preparação dos compostos de adição: hexa fluorofosfatos de lantanídeos e ítrio co ordenados pela N,N-dimetilacetamida	20
3.3 TESTES DE SOLUBILIDADE	21

3.4	PROCEDIMENTO ANALÍTICO	21
3.4.1	Determinação quantitativa dos íons de lan- tanídeos (III) e ítrio	21
3.4.2	Determinação do teor de nitrogênio	22
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	22
3.5.1	Medidas dos intervalos de fusão	22
3.5.2	Espectros de absorção na região do infra- vermelho	23
3.5.3	Medidas de condutância	23
3.5.3.1	Medidas de condutância molar	23
3.5.3.2	Medidas de condutância equivalente.	24
3.5.4	Diagramas de difração de raios-X (método do pó)	25
3.5.5	Espectros de absorção na região do visí- vel	25
3.5.5.1	Espectros em solução.....	25
3.5.5.2	Espectros no estado sólido	26
4.	RESULTADOS E DISCUSSÃO	27
4.1	ASPECTOS GERAIS E PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	27
4.2	DADOS ANALÍTICOS	27
4.3	MEDIDAS DE INTERVALOS DE FUSÃO	29
4.4	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRA-VERME- LHO	29
4.4.1	N,N-dimetilacetamida	29
4.4.2	Íon hexafluorofosfato	32
4.4.3	Compostos de adição entre hexafluorofosfa- tos de lantanídeos e a DMA	34

	Pág.
4.5 MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA	41
4.5.1 Medidas de condutância molar	41
4.5.2 Medidas de condutância equivalente	44
4.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS NÚMEROS DE COORDENA- ÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO	50
4.7 DIAGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	52
4.8 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL.....	57
4.8.1 Espectros em solução	59
4.8.2 Espectros no estado sólido	61
5. RESUMO - ABSTRACT	73
5.1 RESUMO	73
5.2 ABSTRACT	75
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	78

1. INTRODUÇÃO

1.1 OBJETIVO E APRESENTAÇÃO DO TRABALHO

A química de coordenação dos íons lantanídeos e do ítrio está se desenvolvendo nos últimos tempos, notando-se enorme interesse dirigido para a investigação dos compostos de coordenação. São estudados: os fatores envolvidos na formação das espécies complexas, a natureza da ligação metal-ligante, o número de coordenação, a influência dos ligantes sobre a estrutura eletrônica dos íons, o efeito da contração lantanídica, etc., tendo em vista a formulação de uma teoria geral sobre tais compostos.

A maioria das espécies que têm sido caracterizadas são derivadas dos íons metálicos tripositivos. Devido a distribuição eletrônica dos íons lantanídeos, os elétrons 4f são fortemente blindados pelo octeto $5s^2 5p^6$, de tal modo que não participam significativamente na formação do complexo ou nas ligações dos íons lantanídeos. Assim, a ligação metal-ligante torna-se essencialmente iônica, apesar de existirem algumas evidências mostrando que há uma pequena contribuição covalente (27). Como consequência da natureza eletrostática das ligações metal-ligante, os números de coordenação das espécies complexas são

variáveis. Aliás, estes são influenciados também pelo tamanho dos íons lantanídeos, ocorrendo geralmente uma diminuição do número de coordenação ao longo da série lantanídica.

Os compostos de adição são espécies complexas formados pela substituição parcial ou total das moléculas de água de hidratação por outras espécies doadoras. As forças de ligações cátion-água são tais que os compostos de adição geralmente reverterem aos cátions hidratados, quando na dissolução em água.

Os compostos de adição apresentam estabilidade apreciável quando os íons lantanídeos es tão coordenados a ligantes que contêm átomos doadores altamente eletronegativos (27). O oxigênio, assim como outros átomos extremamente doadores, tal como, nitrogênio, se coordenam aos íons lantanídeos, os quais funcionam, segundo o conceito de PEARSON (33, 34), como ácidos duros típicos.

Vários estudos sobre complexos dos íons lantanídeos com as amidas têm sido descritos na literatura e, em todos os casos, a coordenação se dá através do oxigênio do grupo carbonila.

A química dos compostos de adição de sais dos lantanídeos com a N,N-dimetilacetamida

(DMA) iniciou-se a partir de 1963 com os estudos de BULL e colaboradores (8), preparando e caracterizando o composto $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMA}$ juntamente com mais vinte e cinco outras espécies não-lantanídicas. Posteriormente, em 1965, MOELLER e VICENTINI (28) estudaram os percloratos de lantanídeos com o mesmo ligante. Nos anos seguintes, VICENTINI e colaboradores (40, 41, 43, 44, 46, 47, 48), estenderam esse estudo a outros compostos de adição, provenientes de diversos sais de lantanídeos, contendo diferentes tipos de ânions, tais como NO_3^- , Ac^- , Cl^- , ReO_4^- , NCS^- e Br^- .

Com a finalidade de dar continuidade ao estudo sistemático dos compostos de adição dos lantanídeos com a N,N-dimetilacetamida, foram isolados e estudados compostos de adição dos hexafluorofosfatos dos lantanídeos tripositivos, incluindo ítrio, com o mesmo ligante (42). O ânion hexafluorofosfato comporta-se normalmente, como um íon não-coordenante (24), apresentando baixa capacidade de coordenação. A razão da escolha dos sais deste ânion baseia-se justamente nesta propriedade, pois supõe-se que, a complexação do metal se dá exclusivamente pelas moléculas de DMA.

Neste trabalho, descrevemos a preparação e a caracterização dos compostos de adição. Os resultados analíticos obtidos para os compostos

preparados são consistentes com as fórmulas gerais: $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La-Ho}$) e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu, Y}$). Para obter as características principais dos compostos foram feitos testes de solubilidade, registros de espectros de absorção nas regiões do infra-vermelho e visível, determinação dos difratogramas de raios-X (método do pó), medidas da condutância molar e condutância equivalente.

Na revisão bibliográfica que apresentaremos a seguir, são descritas e discutidas algumas características dos compostos de adição entre os íons lantanídeos tripositivos incluindo ítrio com o ligante N,N-dimetilacetamida.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O exame da literatura permite constatar que a química de coordenação de íons metálicos com a DMA é muito extensa e por isso nos restringiremos, na nossa revisão bibliográfica, à descrição dos estudos feitos com os sais de lantanídeos e do ítrio, os quais irão nos auxiliar, mais diretamente, na interpretação de nossos resultados. Algumas considerações sobre a estequiometria e a caracterização dos compostos de adição com esses sais e a DMA serão relatadas, com o intuito de possibilitar algumas eventuais comparações.

2.1 COMPOSTOS DE ADIÇÃO ENTRE SAIS DE LANTANÍDEOS INCLUINDO ÍTRIO E A DMA

Em 1963, BULL e colaboradores (8) publicaram os estudos dos compostos de adição entre a DMA e sais de diversos íons metálicos; dentre eles, foi investigado o composto de nitrato de lantânio de fórmula $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMA}$. O espectro de absorção de tal composto, na região do infra-vermelho, sugeriu a coordenação através do átomo de oxigênio da DMA e mostrou bandas características de nitrato iônico, bem como de nitrato coordenado. A medida de condutância

eletrolítica em DMA evidenciou o comportamento de eletrólitos 1:1, confirmando o resultado obtido pela interpretação espectral.

Posteriormente, em 1965, MOELLER e VICENTINI isolaram e caracterizaram compostos de adição entre a N,N-dimetilacetamida, e os percloratos dos lantanídeos (28). Foram obtidas três séries de compostos de fórmulas: $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$); $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$) e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Os produtos apresentaram alta higroscopicidade. Nos espectros de todos esses compostos foi observado um deslocamento negativo da frequência $\nu_{\text{C=O}}$ em relação a frequência correspondente da DMA livre. Esses deslocamentos foram interpretados em termos da coordenação do ligante pelo oxigênio da carbonila, concordando com a conclusão já obtida por BULL e colaboradores (8). Os autores não encontraram evidências definitivas sobre a existência ou não de interação entre o íon ClO_4^- e os íons lantanídeos tripositivos; entretanto, conhecendo as tendências não-coordenantes do íon ClO_4^- , deduziram que essa interação provavelmente não ocorre. Considerando os complexos obtidos, sugeriram a ocorrência de uma diminuição no número de coordenação à medida que o raio cristalino decresce. Os espectros de absorção na região do visível e ultra-violeta próximo dos compostos em

soluções de DMA mostraram somente pequenas alterações. Os diagramas de raios-X, obtidos pelo método do pó, indicaram a existência de duas séries isomorfas, uma constituída dos complexos com oito e sete ligantes e a outra formada pelos compostos com seis ligantes.

Dando prosseguimento ao estudo VICENTINI e CARVALHO FILHO (41) publicaram um trabalho relatando a preparação e as propriedades dos compostos de adição de nitratos de lantanídeos, incluindo o ítrio, com a N,N-dimetilacetamida. A partir dos dados analíticos estabeleceram duas composições diferentes para a série lantanídica: $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 4\text{DMA}$ (Ln= Ce, Pr) com a mesma fórmula geral encontrada anteriormente para o composto de Lantânio (8) e $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{DMA}$ (Ln= Y, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu). Os diagramas de raios-X e os espectros de absorção vibracionais revelaram três grupos distintos de substâncias. Foi verificado, através dos espectros, que a coordenação da DMA ocorre pelo oxigênio do grupo C=O. Por meio dos dados espectrais também concluíram que existe alguma interação covalente entre o grupo nitrato e o íon lantanídeo, porém o modo de coordenação não foi claramente evidenciado. As medidas de condutância em nitrometano apresentaram valores concordantes com as interpretações dos espectros. Eles obtiveram valores de condutância

mais altos ao realizarem as medidas em soluções de DMA e atribuíram este fato a uma interação que deve existir entre o solvente e os complexos.

Em 1967, VICENTINI e colaboradores (47) isolaram e caracterizaram compostos de adição com alguns sais de lantânio e o mesmo ligante em questão. Os ânions utilizados foram: acetato, cloreto, tiocianato e perrenato. Os resultados analíticos permitiram estabelecer as seguintes fórmulas para os complexos obtidos: $\text{La}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{DMA}$, $\text{LaCl}_3 \cdot 4\text{DMA}$, $\text{La}(\text{SCN})_3 \cdot 5\text{DMA}$ e $\text{La}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 5\text{DMA}$. Os espectros de absorção na região do infra-vermelho desses compostos não apresentaram bandas de água, com exceção do cloreto o qual é extremamente higroscópico e mostrou uma banda em aproximadamente 3400 cm^{-1} . Foi observado o modo de estiramento $\text{C}=\text{O}$ da amida em diferentes frequências para cada composto, sendo que no caso do acetato a frequência observada sugeriu a existência de uma interação muito fraca entre a DMA e o lantânio tripositivo. Evidências espectrais mostraram que o grupo SCN está ligado ao La^{3+} pelo átomo de nitrogênio e que no composto de perrenato, o ânion ReO_4^- sofre abaixamento da simetria tetraédrica.

No mesmo ano, VICENTINI e PRADO (48) estenderam o trabalho anterior, preparando com-

postos de adição com outros acetatos de lantanídeos. Foram obtidos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3 \cdot \text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}$). Nesses compostos foi verificado um deslocamento muito pequeno da frequência $\nu_{\text{C=O}}$ em relação a amida livre, para regiões menos energéticas. Como já mencionado anteriormente, este pequeno deslocamento conduziu à conclusão de que o ligante interage muito fracamente com o íon lantanídeo. Considerando este fato, os autores tentaram explicar a razão pela qual não conseguiram obter resultados satisfatórios com os demais acetatos. As determinações termogravimétricas mostraram perda de DMA, formação dos acetatos anidros, em seguida oxi carbonatos e posteriormente os óxidos correspondentes.

Interessados em dar continuidade ao estudo inicial feito para o composto de adição de cloreto de lantânio, VICENTINI e NAJJAR (43) prepararam e caracterizaram os demais compostos de cloretos de lantanídeos e a DMA. Foram propostos por eles duas composições diferentes: $\text{LnCl}_3 \cdot 3,5\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) e $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Com base nos espectros na região do infravermelho, os autores consideraram os seguintes aspectos: ausência de bandas características de água, indicando a obtenção de compostos anidros; deslocamento pronunciado da banda correspondente à vibração de estiramento C=O da amida para frequências mais bai-

xas e pequeno deslocamento referente ao modo de estiramento C-N para frequências mais altas, fornecendo evidências sobre a coordenação através do oxigênio da carbonila; pequenos deslocamentos para frequências mais altas e aumentos consideráveis nas intensidades das bandas correspondentes às vibrações esqueléticas da molécula de DMA, também foram observados. Ao comparar os espectros de absorção eletrônica dos compostos com os dos respectivos percloratos em solução aquosa, notaram uma sensível modificação, sugerindo uma complexação pelo íon cloreto. Os espectros mostraram-se extremamente dependentes da concentração do íon Cl^- , indicando a possibilidade da presença de espécies aniônicas. As alterações ocorridas nos espectros foram explicadas em termos das prováveis mudanças de simetria ao redor do íon central. Os valores das medidas de condutância molar em nitrometano revelaram para os compostos obtidos, um comportamento concordante com o de não-eletrólitos. Considerando os dados espectrais e condutâncias molares, os autores, numa tentativa de atribuição, indicaram o número de coordenação seis para os compostos de fórmula geral $\text{LnCl}_3 \cdot 3\text{DMA}$; entretanto, os compostos de composição $\text{LnCl}_3 \cdot 3,5\text{DMA}$ mostraram a possibilidade da DMA atuar como ponte e considerando a hipótese da coordenação também ocorrer através do átomo de nitrogênio, os autores preferiram não fazer considerações a respeito do número de coordenação do íon lantanídeo nestes compostos.

No ano seguinte, VICENTINI e colaboradores (46) investigaram os compostos de perrenatos de lantanídeos com a DMA, exceto o composto de lantânio o qual foi estudado anteriormente (47). Tais espécies apresentaram a seguinte fórmula geral: $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}$ e Y). De acordo com as interpretações dos espectros na região do infra-vermelho, a coordenação entre o íon lantanídeo e a amida ocorre através do átomo de oxigênio carbonílico. Como no caso do composto de lantânio os dados espectrais indicaram um abaixamento da simetria tetraédrica do íon ReO_4^- . Os autores acreditaram que além desse argumento, bandas harmônicas e de combinação poderiam ser as responsáveis pela estrutura observada nos espectros. As análises termogravimétricas demonstraram, inicialmente, a perda das moléculas de DMA e a formação de um produto constituído principalmente de $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3$ anidro, mas contendo também algumas impurezas e pequenas quantidades de um produto de redução do perrenato (principalmente dióxido de rênio); na etapa final, o rênio não é completamente eliminado na forma de Re_2O_7 , como se observa para os perrenatos hidratados. Estudos espectrofotométricos na região do visível de alguns compostos em solução de DMA mostraram diferenças consideráveis nas intensidades das bandas e indicaram valores mais altos de absorvidades molares quando comparados com a dos respectivos per-

cloratos em solução de DMA. Baseando-se nos dados provenientes de medidas de condutância molar em DMA os compostos foram classificados como eletrólitos do tipo 1:2. Esta evidência levou os autores a pensarem na existência de complexos catiônicos em solução, os quais podem ser os responsáveis pelas alterações dos espectros na região do visível, neste solvente.

No mesmo ano, VICENTINI e colaboradores apresentaram os resultados da extensão do trabalho iniciado com tiocianato de lantânio (47), descrevendo o estudo para série desse sal com os lantanídeos (incluindo o ítrio) e o mesmo ligante (44). As formulações obtidas foram: $\text{Ln}(\text{NCS})_3 \cdot 5\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}$) e $\text{Ln}(\text{NCS}) \cdot 4\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Y}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$). Os espectros de absorção vibracionais mostraram: ausência de bandas de água, indicando a formação de compostos anidros; considerável deslocamento de modo de estiramento $\text{C}=\text{O}$ para regiões de frequência menor e pequeno deslocamento do modo de estiramento CN da amida para frequências mais altas, sugerindo a coordenação através do oxigênio carbonílico; valores de 2600 e 780 cm^{-1} foram encontrados para os modos de estiramentos $\text{C}\equiv\text{N}$ e $\text{C}-\text{S}$ do grupo NCS^- , respectivamente, evidenciando que o mesmo deve estar ligado ao íon lantanídeo através do átomo de nitrogênio. As medidas de condutância mostraram que os compostos se comportam como não-eletrólitos em nitrometano e como

eletrólitos 1:1 em DMA. Foram feitas titulações condutométricas entre soluções de percloratos de lantanídeos e soluções de tiocianato de sódio em DMA; em todos os casos evidenciou-se a presença de espécies $|\text{Ln}(\text{NCS})|^{2+}$ e $|\text{Ln}(\text{NCS})_2|^+$ e em alguns casos a espécie $|\text{Ln}(\text{NCS})_3|$, sendo todas solvatadas pela DMA. Sob tais condições, não foram constatadas espécies aniônicas.

Objetivando informações sobre a natureza dos compostos em solução, VICENTINI e AIROLDI (39) estudaram o comportamento de soluções dos percloratos dos lantanídeos, do cloreto de lítio e do nitrato de sódio em DMA, por via condutométrica, em diversas diluições, verificando que em soluções diluídas os compostos comportam-se como eletrólitos 1:3, 1:2 e 1:1, respectivamente; assim, através das medidas de condutância equivalente, os autores mostraram que em soluções milimolares os compostos de adição entre percloratos de lantanídeos e a DMA apresentaram comportamento de eletrólitos 1:3, indicando a não coordenação do ânion ClO_4^- e confirmando a dedução feita anteriormente por MOELLER e VICENTINI (28). Determinaram também as condutâncias molares de alguns cloretos anidros dos lantanídeos em DMA, permitindo classificá-los como eletrólitos 1:1 nesse solvente; as medidas forneceram valores mais altos do que os observados em nitrometano (43), indicando a existência de uma interação com o solvente. Com o intuito de verificar as possíveis in-

rações entre os íons e o solvente, executaram titulações condutométricas entre soluções dos percloratos dos lantanídeos com soluções de cloreto de lítio e nitrato de sódio em DMA, em várias diluições; os resultados obtidos permitiram evidenciar claramente a presença das espécies $|\text{LnCl}|^{2+}$, $|\text{LnCl}_2|^+$, $|\text{LnCl}_3|$, $|\text{Ln}(\text{NO}_3)|^{2+}$ e $|\text{Ln}(\text{NO}_3)_2|^+$ em solução, todas solvadas pela dimetilacetamida. Espécies aniônicas não foram observadas.

Em 1971, os mesmo autores relataram a preparação e o estudo de compostos de adição entre DMA e brometos dos lantanídeos (40). Tratam-se de compostos de fórmulas $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Ce}, \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Gd}, \text{Tb}, \text{Dy}$) e $\text{LnBr}_3 \cdot 5\text{DMA} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ($\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}, \text{Y}$). Os espectros na região do infravermelho mostraram bandas características de água para os compostos da série hidratada, entretanto os demais compostos, em virtude do alto caráter higroscópico dos mesmos, também apresentaram bandas de água, porém, com baixa intensidade. O comportamento coordenante é o mesmo já abordado nos trabalhos anteriores: ligação através do átomo de oxigênio carbonílico da molécula de DMA. As medidas de condutância molar em nitrometano revelaram que os compostos anidros apresentaram valores mais baixos do que aqueles esperados para eletrólitos 1:1. No entanto, medidas executadas em DMA, evidenciaram comportamento de eletrólitos 1:2

para todos os compostos. Estudos feitos baseando-se nas titulações condutométricas entre soluções diluídas de percloratos de lantanídeos e soluções de brometo de sódio em DMA mostraram a existência de espécies solvatadas do tipo $|\text{LnBr}|^{2+}$ e $|\text{LnBr}_2|^+$, porém, espécies aniônicas não foram detectadas.

Ainda, no ano seguinte, AIROLDI e VICENTINI (2) por meio de estudos espectrofotométricos da interação de lantanídeos trivalentes (Nd, Ho e Er) com ânions tais como cloreto, brometo e nitrato em dimetilacetamida, constataram a existência de espécies solvatadas catiônicas e neutras, utilizando o método da razão molar. Foram observadas as espécies $|\text{LnX}|^{2+}$, $|\text{LnX}_2|^+$ e $|\text{LnX}_3|$ em DMA, sendo $\text{X} = \text{Cl}^-$, Br^- e NO_3^- . Em alguns casos a existência das espécies já tinha sido determinada através de titulações condutométricas (39, 40). Neste trabalho, a presença de espécies aniônicas também não foi constatada pelos autores.

Dando seqüência ao estudo sistemático dos compostos de adição das terras-raras trivalentes com a DMA, VICENTINI e CARVALHO (42) em 1976, apresentaram nota prévia sobre a preparação e caracterização dos compostos de adição entre hexafluorofosfatos dos lantanídeos e a DMA. Os compostos obtidos apresentaram as composições: $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}$,

Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho) e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$
(Ln= Er, Tm, Yb, Lu, Y). As propriedades gerais e
a caracterização dos mesmos serão descritos detalhada
mente em capítulo posterior, na presente dissertação.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1 MATÉRIAS PRIMAS

3.1.1 Óxidos dos elementos lantanídeos e ítrio

Os óxidos utilizados para a preparação dos carbonatos básicos de lantanídeos foram de 99,9% de pureza e de procedência da Sigma Chemical Co., com as seguintes composições: M_2O_3 (M= La, Nd, Sm, Eu, Gd, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e Y), Pr_6O_{11} e Tb_4O_7 . No caso de cério foi empregado cloreto de cério(III) hidratado procedente da Carlo Erba.

3.1.2 Hexafluorofosfato de amônio

O hexafluorofosfato de amônio usado para a obtenção do ácido hexafluorofosfórico foi de procedência da Alfa-Products, com 96% de pureza.

3.1.3 N,N-dimetilacetamida (DMA)

A DMA, ligante usado na preparação dos compostos de adição, foi adquirida da Fisher Scientific Company. A purificação da mesma foi feita através de destilação fracionada.

3.1.4 Solventes

Trietilortoformiato (Aldrich Chemical Co.), solvente com propriedades desidratantes, foi empregado na preparação dos compostos de adição.

Nitrometano e acetonitrila (Aldrich Chemical Co.) foram utilizados em medidas de condutância eletrolítica e na determinação dos espectros na região do visível dos compostos, apresentando condutância específica em torno de $4,4 \times 10^{-6}$ mho.cm⁻¹ e $2,5 \times 10^{-6}$ mho .cm⁻¹, respectivamente.

Os demais solventes utilizados no decorrer do trabalho, foram todos de pureza analítica e de várias procedências.

3.1.5 Resina de troca iônica

A resina trocadora de íons utilizada para a transformação do hexafluorofosfato de amônio em ácido hexafluorofosfórico, foi a espécie catiônica Amberlite IR-120H⁺ de procedência da QUEEL, Química Especializada Erich Loewenberg.

3.2 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.2.1 Preparação dos carbonatos básicos de lantanídeos e de ítrio

Os carbonatos básicos de lantanídeos e de ítrio, com exceção do cério, foram obtidos dissolvendo-se os óxidos correspondentes com ácido clorídrico, e fervendo-se a solução com uréia até atingir $\text{pH} \sim 7$. O produto foi separado por filtração e lavado com água até eliminar todo o cloreto. O carbonato básico de cério foi obtido tratando-se solução de cloreto de cério com uréia e seguindo-se depois, o mesmo tipo de tratamento que os demais.

3.2.2 Preparação do ácido hexafluorofosfórico

As soluções de ácido hexafluorofosfórico foram preparadas percolando-se lentamente soluções de hexafluorofosfato de amônio em uma coluna de resina catiônica (Amberlite IR-120 H^+).

3.2.3 Preparação dos hexafluorofosfatos de lantanídeos e de ítrio

Os hexafluorofosfatos dos elementos lantanídeos e de ítrio, foram obtidos pelo tratamento de uma suspensão aquosa dos respectivos carbonatos básicos, em excesso, com uma solução de

ácido hexafluorofosfórico recentemente preparada. A solução de hexafluorofosfatos de lantanídeos formada, foi concentrada em um evaporador rotativo, à pressão reduzida e temperatura ambiente, até quase secura (49). Os hexafluorofosfatos de lantanídeos não foram isolados no estado sólido, por serem muito instáveis.

3.2.4 Preparação dos compostos de adição:
hexafluorofosfatos de lantanídeos e
ítrio coordenados pela N,N -dimetil-
acetamida

À solução concentrada de hexafluorofosfatos de lantanídeos foi adicionado o ligante N,N -dimetilacetamida, em grande excesso. Em seguida foi gotejado trietilortoformiato a estas soluções, até precipitação aparentemente quantitativa (é interessante salientar que os sólidos só se formaram, quando na presença desse solvente). Os produtos obtidos foram separados em funil de placa porosa, lavados com pequenas porções de trietilórtoformiato e mantidos em dessecadores, à pressão reduzida, para eliminação do solvente e secagem do produto.

3.3 TESTES DE SOLUBILIDADE

Os testes de solubilidade foram realizados com a finalidade de facilitar a abordagem para o procedimento analítico e caracterização posterior. Fizeram-se várias provas prévias para verificar a solubilidade dos compostos obtidos em diferentes solventes polares e não-polares.

Os solventes usados foram: água, acetonitrila, nitrometano, metanol, etanol, nitrobenzeno, benzeno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, éter do petróleo e a própria DMA.

A verificação da solubilidade foi feita qualitativamente e à temperatura ambiente, com pequena quantidade de amostra, em tubos de ensaio.

3.4 PROCEDIMENTO ANALÍTICO

3.4.1 Determinação quantitativa dos íons de lantanídeos (III) e ítrio

A determinação dos íons ítrio e lantanídeos (III) foi efetuada por titulação com EDTA, usando alaranjado de ortoxilenol, como indicador, segundo técnica descrita por LYLE e RAHMAN(22).

3.4.2 Determinação do teor de nitrogênio

O nitrogênio foi determinado pelo método micro-Kjeldahl, de acordo com o procedimento descrito por HORWITZ e colaboradores (14).

O método baseia-se fundamentalmente em duas etapas. A primeira constitui a destruição da matéria orgânica através de uma digestão do produto; para tal usa-se ácido sulfúrico concentrado, sulfato de potássio anidro como agente salino e óxido de mercúrio como catalisador. A outra etapa consiste em submeter o produto digerido a destilação por arraste de vapor; a amônia liberada é recebida numa solução saturada de ácido bórico contendo indicador e é titulada posteriormente, com uma solução padronizada de ácido sulfúrico. O indicador utilizado é constituído de uma mistura de vermelho de metila com azul de metileno.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.5.1 Medidas dos intervalos de fusão

Os intervalos de fusão foram determinados no aparelho "Melting Point Apparatus", de procedência da Fisher-Johns, provido de termômetro de graduação mínima de $0,5^{\circ}\text{C}$. As amostras, em porções mínimas foram colocadas entre pequenas lâminulas

de vidro, verificando-se o início e o término da fusão.

3.5.2 Espectros de absorção na região do infra-vermelho

As medidas espectrofotométricas na região do infra-vermelho, na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} , foram feitas por meio de um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 337, usando-se suspensão da substância em Nujol, colocada entre janelas de brometo de potássio. O registro dos espectros foi efetuado à temperatura ambiente e as bandas características do poliestireno (1028, 1944 e 1601 cm^{-1}) foram usadas como referência.

3.5.3 Medidas de condutância

3.5.3.1 Medidas de condutância molar

Foram feitas medidas de condutância de soluções aproximadamente milimolares de todos os compostos da série lantanídica, usando como solventes, acetonitrila e nitrometano. Empregou-se uma ponte de condutividade composta de uma caixa de resistências catálogo nº 4760, um galvanômetro de ponteiro A.C. nº 2370 da Leeds & Northrup e uma cela de condutividade da mesma procedência de constante de cela $K_c = 0,1070_8 \text{ cm}^{-1}$.

As medidas foram efetuadas com uma solução mergulhada em banho termostatzado a $25,00 \pm 0,02^{\circ}\text{C}$ após, no mínimo, 10 minutos, para estabilização da temperatura.

3.5.3.2 Medidas de condutância equivalente

Fizeram-se medidas de condutância dos compostos de Pr, Nd, Ho e Er, em sete concentrações diferentes, utilizando como solvente a acetonitrila. Escolheu-se como concentração mais elevada um valor próximo da saturação, ou seja, ao redor de 0,05 M. Uma vez preparadas estas soluções, fizeram-se medidas da mesma maneira descrita anteriormente (ítem 3.5.3.1).

Depois de efetuada a medida, retirou-se 25 ml de cada solução, passando-os a um balão volumétrico e completando a 50 ml. Repetiu-se, então, a sequência de operações com diluições sucessivas, até que fôsse obtida uma solução de concentração da ordem de 0,001M.

Estas medidas foram executadas para os compostos já mencionados e procurou-se manter, na medida do possível, as mesmas condições em todos os casos, visando facilitar eventuais comparações.

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

Os diagramas de raios-X foram obtidos com o emprego do aparelho Norelco, da Philips Electronic Instruments, provido de registrador automático. Foi usada radiação Cu-K α ($\lambda = 1,5418\text{\AA}$).

Os ângulos medidos (2θ) foram convertidos a distâncias interplanares utilizando-se a tabela - "Tables for Conversion of X-ray Diffraction Angles to Interplanar Spacing", Ed. National Bureau Standards, U.S.A. (1950).

3.5.5 Espectros de absorção na região do visível

3.5.5.1 Espectros em solução

Os espectros de absorção eletrônica na região do visível, na faixa de comprimento de onda de 350 a 650 nm, foram obtidos por meio de um espectrofotômetro automático Cary, modelo 14. Foram registrados espectros de absorção para os compostos de adição de Pr, Nd, Ho e Er empregando-se soluções com as mesmas características daquelas utilizadas para medidas de condutância equivalente, isto é, soluções em cinco concentrações diferentes, desde aproximadamente 0,05M até cerca de 0,004M, em acetonitrila. Para obtenção dos espectros foram utilizadas cubas de

vidro de 1,00, 2,00, 5,00 cm de caminho ótico.

Com a finalidade de verificar o efeito do solvente, foram obtidos espectros dos compostos acima mencionados em solução de DMA (soluções ~0,025M). Ainda, para dispor de um padrão para comparação foram feitos espectros dos sais de hexafluorofosfatos dos correspondentes lantanídeos em solução aquosa (soluções ~0,015M).

3.5.5.2 Espectros no estado sólido

Os espectros de absorção eletrônica na região do visível na faixa de comprimento de onda de 350 a 850 nm foram obtidos por meio de um espectrofotômetro automático Cary, modelo 17, à temperatura ambiente.

Foram registrados espectros de absorção para os compostos de adição de Pr, Nd, Ho e Er, no estado sólido, empregando-se para tal, emulsões em Fluorolube e janelas de 0,05 cm de caminho ótico.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 ASPECTOS GERAIS E PROPRIEDADES DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

Os compostos de adição entre hexafluorofosfatos de lantanídeos e a N,N-dimetilacetamida apresentam aspecto cristalino e suas colorações são menos pronunciadas do que os íons lantanídeos tripositivos hidratados correspondentes.

Os compostos não são higroscópicos e são considerados anidros por não apresentarem bandas características de água na região do infravermelho. Todos os compostos são apreciavelmente solúveis em água. Apresentam solubilidade considerável em nitrometano, acetonitrila e metanol; são solúveis em nitrobenzeno e acetona; são muito pouco solúveis em clorofórmio e tetracloreto de carbono e praticamente insolúveis em etanol, benzeno e éter do petróleo.

4.2 DADOS ANALÍTICOS

Os resultados analíticos dos compostos de adição, encontrados na Tabela 4.1, são concordantes com a estequiometria proposta para os mesmos: $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ (Ln = La-Ho) e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$ (Ln = Er-Lu, Y). Os dados comprovam a observação generali-

TABELA 4.1

Resultados analíticos e intervalos de fusão dos compostos
de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot x\text{DMA}$

Composto	Análise (%)				Intervalos de fusão (°C)
	Lantanídeo		Nitrogênio		
	Teor.	Exp.	Teor.	Exp.	
La (PF ₆) ₃ ·7DMA	11,73	11,38	8,28	8,12	120-121
Ce (PF ₆) ₃ ·7DMA	11,82	11,80	8,27	8,14	117-119
Pr (PF ₆) ₃ ·7DMA	11,88	11,85	8,27	8,03	115-117
Nd (PF ₆) ₃ ·7DMA	12,13	12,10	8,24	8,29	116-118
Sm (PF ₆) ₃ ·7DMA	12,58	12,74	8,20	8,22	121-122
Eu (PF ₆) ₃ ·7DMA	12,70	12,79	8,19	8,32	115-116
Gd (PF ₆) ₃ ·7DMA	13,08	13,34	8,16	7,91	114-115
Tb (PF ₆) ₃ ·7DMA	13,20	13,51	8,14	8,22	117-119
Dy (PF ₆) ₃ ·7DMA	13,46	13,64	8,12	8,20	118-120
Ho (PF ₆) ₃ ·7DMA	13,63	13,97	8,10	7,91	121-123
Er (PF ₆) ₃ ·6DMA	14,86	14,89	7,47	7,63	119-120
Tm (PF ₆) ₃ ·6DMA	14,99	15,20	7,46	7,66	119-121
Yb (PF ₆) ₃ ·6DMA	15,30	15,61	7,43	7,30	122-125
Lu (PF ₆) ₃ ·6DMA	15,45	15,63	7,42	7,60	125-127
Y (PF ₆) ₃ ·6DMA	8,49	8,72	8,03	8,01	120-122

zada de que nas séries dos compostos de lantanídeos em geral ocorre diminuição da capacidade de coordenação, ao se percorrer a série lantanídica na ordem decrescente dos raios iônicos (20, 27, 28).

4.3 MEDIDAS DE INTERVALOS DE FUSÃO

Na Tabela 4.1 encontram-se os intervalos de fusão observados para os compostos de adição preparados. Em todos os casos verificou-se uma faixa de temperatura em que o composto fundiu e pelos resultados obtidos pode-se observar a ocorrência de um ligeiro aumento da temperatura de fusão nos compostos de adição com as terras-raras mais pesadas.

4.4 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRA-VERMELHO

Algumas considerações sobre as bandas características do espectro vibracional da N,N-dimetilacetamida e do grupo hexafluorofosfato serão mencionadas antes da discussão e interpretação dos resultados obtidos.

4.4.1 N,N -dimetilacetamida

A estrutura da DMA é melhor descrita através dos híbridos de ressonância:

Esta molécula apresenta dois centros de coordenação possíveis, tanto pelo átomo de oxigênio, como também pelo nitrogênio. Os modelos moleculares indicam que há um impedimento estérico apreciável, devido a vizinhança de grupos metila volumosos, se a coordenação ocorrer através do nitrogênio. Já no caso da coordenação através do oxigênio, os modelos evidenciam um impedimento estérico bem menor, facilitando a coordenação através desse átomo (8).

Considerando a DMA como ligante, pode-se constatar que sua capacidade doadora é bastante intensa, sendo bem maior que a da propanona (53). O grupo funcional carbonila é formado por uma ligação σ e uma π . A ligação π se apresenta fortemente polarizada com densidade eletrônica pronunciada na ~~na~~ posição do oxigênio, cuja eletronegatividade é consideravelmente maior do que a do carbono. Ainda, o par de elétrons deslocalizados do nitrogênio intensifica a polarização no átomo de oxigênio e assim possibilita uma interação eficiente com os íons metálicos fortemente eletropositivos, tais como, os lantanídeos (33,34).

Os espectros de absorção na região do infra-vermelho dos compostos de adição entre sais de lantanídeos e a DMA mostram um decréscimo no valor numérico da frequência correspondente à banda de absorção do grupo carbonila ($\nu_{C=O}$) e ao mesmo tempo, um ligeiro aumento da frequência correspondente a ligação carbono-nitrogênio (ν_{C-N}) (28,40,41,43,44,46,47,48). Essas evidências experimentais, mostram que a coordenação da DMA com os íons lantanídeos tripositivos deve se dar, preferencialmente, através do átomo de oxigênio, estrutura II, a qual apresenta maior contribuição nesse tipo de ligação. Situação contrária ocorreria, se a coordenação se desse pelo nitrogênio, pois aumentaria a contribuição da estrutura I, para o estado fundamental do complexo, causando um deslocamento para regiões de maior frequência para o estiramento C=O e uma diminuição da frequência correspondente ao modo de vibração de estiramento C-N.

Um outro aspecto a ser considerado é o comportamento das vibrações esqueléticas da molécula de DMA, quando complexada. As bandas de absorção em 730 cm^{-1} e 960 cm^{-1} na amida livre, correspondentes à frequência de estiramento $\nu_{C-C-N-C}$ e a deformação angular fora do plano, $\pi_{C-C-N-C}$, respectivamente, sofrem pequenos deslocamentos para frequências mais altas e suas intensidades aumentam consideravelmente, nos complexos. Segundo CARTY (9), estes modos vibracionais

que envolvem estiramento e deformação angular do esqueleto da DMA, tornam-se aparentemente mais ativos na região do infra-vermelho, após a coordenação.

4.4.2 Íon hexafluorofosfato

O grupo hexafluorofosfato apresenta simetria octaédrica (O_h), tendo seis modos vibracionais normais; dois destes são ativos na região do infra-vermelho, três ativos no Raman e um inativo tanto no Raman como no infra-vermelho (5,10,29). Na Tabela 4.2 encontram-se os modos normais de vibração e as frequências encontradas para o hexafluorofosfato de potássio (5,24). A Figura 4.1 mostra os seis modos normais de vibração de uma molécula octaédrica, XY_6 (29).

O íon PF_6^- é um dos ânions mais fracamente básicos, apresentando pequena habilidade de coordenação. No entanto, o aparecimento de algumas bandas inativas e o desdobramento de outras, é atribuído à diminuição da simetria octaédrica do íon e em alguns casos à uma provável semi-coordenação do ânion ao íon metálico (24,52).

A perturbação da simetria do íon PF_6^- causada por exemplo, pela coordenação de um átomo de fluor a um metal, abaixa a simetria local do íon para o grupo pontual C_{4v} , resultando em alterações nos espectros: os modos vibracionais derivados de ν_3 e ν_4

TABELA 4.2

Frequências vibracionais do íon PF_6^- (Oh)

Espécies	Frequências (cm^{-1})	Atividade	
		Raman	Infra-vermelho
A_{1g} (ν_1)	751	ativa	inativa
E_g (ν_2)	580	ativa	inativa
F_{1u} (ν_3)	830	inativa	ativa
F_{1u} (ν_4)	558	inativa	ativa
F_{2g} (ν_5)	477	ativa	inativa
F_{2u} (ν_6)	(402)	inativa	inativa

FIGURA 4.1 Modos normais de vibração do ânion hexafluorofosfato.

sofrem desdobramento; surgem novas bandas na região do infra-vermelho, correspondentes às frequências vibracionais ν_1 , ν_2 e ν_5 , as quais eram ativas apenas no Raman; a frequência ν_6 torna-se ativa no infra-vermelho (7).

O estudo da química de coordenação do íon PF_6^- com os lantanídeos iniciou-se recentemente (49,51). As análises dos espectros vibracionais na região do infra-vermelho dos vários compostos de adição obtidos, demonstraram que, o íon PF_6^- mantém sua simetria octaédrica, em todos os casos, evidenciando que o mesmo não se encontra coordenado ao íon lantanídeo tripositivo (21,23,30,37,50,54-56).

4.4.3 Compostos de adição entre hexafluorofosfatos de lantanídeos e a DMA

Na Tabela 4.3 encontram-se os valores numéricos de algumas frequências de bandas existentes no ligante e nos compostos de coordenação preparados. As frequências observados no espectro obtido da N,N-dimetilacetamida correspondente às bandas características do grupo carbonila ($\nu_{\text{C=O}}$), da ligação carbono-nitrogênio (ν_{CN}) e das vibrações esqueléticas $\nu_{\text{C-C-N-C}}$ e $\pi_{\text{C-C-N-C}}$, concordam com os dados encontrados na literatura(4,9).

TABELA 4.3

Frequências observadas nos espectros de absorção na região do infra-vermelho dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot x\text{DMA}$ e do ligante livre (DMA)

Composto	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C-N}}$	$\nu_{\text{C-C-N-C}}$	$\pi_{\text{C-C-N-C}}$	PF_6^-	
					ν_3	ν_4
$\text{La}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1610	1501	970	749	830	557
$\text{Ce}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1615	1501	970	750	827	557
$\text{Pr}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1610	1502	971	751	830	559
$\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1614	1502	972	752	834	559
$\text{Sm}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1616	1503	973	753	832	559
$\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1612	1501	970	750	830	556
$\text{Gd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1610	1501	973	752	825	558
$\text{Tb}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1614	1503	972	753	832	558
$\text{Dy}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1610	1502	972	752	832	557
$\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1616	1504	974	753	836	558
$\text{Er}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1608	1501	974	756	834	558
$\text{Tm}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1606	1501	974	755	836	557
$\text{Yb}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1608	1501	975	754	835	559
$\text{Lu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1605	1504	974	756	936	558
$\text{Y}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1608	1501	972	755	834	558
DMA	1640	1448	958	738	-	-

As Figuras 4.2 a 4.5 ilustram os espectros característicos dos compostos de $\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ e $\text{Y}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$.

Através dos espectros se pode observar que os compostos não apresentam bandas características de água, nas regiões de $3550\text{--}3200\text{ cm}^{-1}$ e $1630\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$ (29), evidenciando que os mesmos são anidros.

Verificou-se pelos valores obtidos nos espectros dos compostos, o deslocamento da banda correspondente à frequência de vibração de estiramento do grupo carbonila ($\nu_{\text{C=O}}$) para regiões de frequência menor, em relação à banda observada na amida livre (de 1640 para $\sim 1610\text{ cm}^{-1}$). Esta observação permite supor que a coordenação do íon lantanídeo à DMA ocorre pelo átomo de oxigênio da carbonila (ítem 4.4.1).

A banda correspondente à vibração de estiramento da ligação C-N ($\nu_{\text{C-N}}$) aparece nos espectros dos compostos, praticamente inalterada em relação à da amida livre, encontrando-se na faixa entre 1504 a 1500 cm^{-1} .

Observou-se também um pequeno deslocamento para frequências mais altas e um aumento considerável nas intensidades das bandas correspondentes às vibrações esqueléticas $\nu_{\text{C-C-N-C}}$ e $\pi_{\text{C-C-N-C}}$, as quais são observadas nas regiões próximas de 970 e 750 cm^{-1} , respectivamente. Esta constatação provavelmente pode

FIGURA 4.2 Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula $\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$, entre 4000-1300 cm^{-1} .

FIGURA 4.3 Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula $\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$, entre $1333\text{--}400\text{ cm}^{-1}$.

FIGURA 4.4 Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula $Y(PF_6)_3 \cdot 6DMA$, entre 4000-1300 cm^{-1} .

FIGURA 4.5 Espectro de absorção na região do infra-vermelho do composto de fórmula $Y(PF_6)_3 \cdot 6DMA$, entre 1333-400 cm^{-1} .

ser atribuída a uma maior ativação no infra-vermelho desses modos vibracionais, ao ocorrer a coordenação da DMA com o íon central (vide ítem 4.4.1).

Foi constatada a existência de apenas duas bandas características do íon PF_6^- , correspondentes as frequências ν_3 e ν_4 , em aproximadamente 830 e 560 cm^{-1} , respectivamente (5,24). Este fato é indicativo que tal íon manteve sua simetria octaédrica (ítem 4.4.2) e conseqüentemente não se encontra na esfera de coordenação dos íons lantanídeos, no estado sólido.

A banda ν_3 apresentou-se em todos os espectros dos compostos de adição com um pico bem definido e um ombro em $\sim 880 \text{ cm}^{-1}$. O aparecimento desse ombro deve estar relacionado ao efeito de estado sólido, embora HEYNS e SCHALKWYK (13) atribuíram, no espectro de NH_4PF_6 , uma absorção em $\sim 890 \text{ cm}^{-1}$, devida a presença de banda de combinação $\nu_2 + \nu_6$.

4.5 MEDIDAS DE CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA

4.5.1 Medidas de condutância molar

As medidas de condutâncias molares dos compostos de adição foram efetuadas em acetonitrila e nitrometano, nos quais os mesmos são consideravelmente solúveis.

Tais solventes foram escolhidos devido apresentarem características adequadas para determinações de condutividade eletrolítica. Em termos qualitativos, o solvente preferível para tal finalidade é aquele que apresenta alta constante dielétrica, baixa viscosidade e condutividade específica e fraca capacidade doadora.

Considerando os valores obtidos por diversos pesquisadores para uma grande variedade de compostos de coordenação, GEARY (11) estabeleceu faixas aceitáveis para tipos de eletrólitos em vários solventes orgânicos, incluindo acetonitrila e nitrometano. O estudo comparativo considerando os intervalos estabelecidos por Geary e os valores obtidos para os compostos de adição aqui descritos, nos permite verificar os tipos de eletrólitos, nos solventes empregados.

Os valores obtidos de condutância molar em acetonitrila e nitrometano dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La-Ho}$) e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu e Y}$) estão apresentados na Tabela 4.4. Verifica-se que os valores obtidos se encontram na faixa entre 430 a 460 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, para o caso das medidas em acetonitrila e 265 a 280 $\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$, para o caso de nitrometano. Através desses dados, pode-se dizer que os compostos apresentam comportamento de eletrólitos 1:3 em soluções milimolares, tanto em acetonitrila como em nitrometano. Este fato sugere que os

TABELA 4.4

Condutâncias molares em nitrometano e acetonitrila dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot x\text{DMA}$

Composto	Acetonitrila		Nitrometano	
	Conc.mM	Λ_m^*	Conc.mM	Λ_m^*
$\text{La}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,18	438	0,990	265
$\text{Ce}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,21	451	1,01	269
$\text{Pr}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,20	424	0,990	265
$\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,16	447	0,996	273
$\text{Sm}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,16	447	0,982	274
$\text{Eu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,17	445	0,983	277
$\text{Gd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,18	461	0,982	265
$\text{Tb}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,16	444	0,970	276
$\text{Dy}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,18	458	0,967	275
$\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$	1,16	453	0,967	282
$\text{Er}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1,17	468	0,965	283
$\text{Tm}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1,16	446	1,03	272
$\text{Yb}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1,12	448	1,03	269
$\text{Lu}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	0,98	430	1,03	269
$\text{Y}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	1,05	446	1,01	269

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

íons PF_6^- não se encontram coordenados ao cátion central quando em solução, nestes dois solventes mencionados.

4.5.2 Medidas de condutância equivalente

Foram feitas medidas de condutância, em várias concentrações de alguns compostos representativos, com a finalidade de analisar o comportamento eletrolítico dos compostos a medida que as soluções tornam-se mais concentradas.

A Tabela 4.5 contém os dados obtidos de condutância equivalente nas diversas concentrações, dos compostos de Pr, Nd, Ho e Er, em acetonitrila. As curvas de condutância equivalente em função da raiz quadrada da normalidade constam das Figuras 4.6 a 4.9.

Os gráficos obtidos com os compostos em estudo, indicam claramente o efeito da redução das condutâncias devido ao aumento da concentração das soluções, sugerindo, em todos os casos, em regiões de concentrações elevadas, a existência de pares iônicos (ver considerações sobre os espectros na região do visível, item 4.8).

TABELA 4.5

Condutâncias equivalentes dos compostos de fórmula geral

$\text{Pr}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$		$\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$		$\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$		$\text{Er}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$	
$\sqrt{N} \cdot 10^2$	$\Lambda_{\text{eq.}}$	$\sqrt{N} \cdot 10^2$	$\Lambda_{\text{eq.}}$	$\sqrt{N} \cdot 10^2$	$\Lambda_{\text{eq.}}$	$\sqrt{N} \cdot 10^2$	$\Lambda_{\text{eq.}}$
45,2	42,0	42,4	45,5	45,6	42,5	35,2	52,2
32,0	53,7	30,0	59,2	32,2	53,9	24,9	63,9
22,6	65,4	21,2	72,2	22,7	65,5	17,6	76,5
16,0	78,0	15,0	86,0	16,1	76,9	12,4	89,0
11,3	91,5	10,6	102	11,4	90,9	8,80	105
7,99	105	7,49	117	7,94	106	6,22	120
5,65	121	5,30	133	5,48	128	4,38	135

N= Normalidade

$$\Lambda_{\text{eq.}} = (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{eq.}^{-1})$$

FIGURA 4.6 Condutância equivalente em função da raiz quadrada da normalidade do composto de fórmula $\text{Pr}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$, em acetonitrila.

FIGURA 4.7 Condutância equivalente em função da raiz quadrada da normalidade do composto de fórmula Nd(PF₆)₃·7DMA, em acetonitrila.

FIGURA 4.8 Condutância equivalente em função da raiz quadrada da normalidade do composto de fórmula $\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$, em acetonitrila.

FIGURA 4.9 Condutância equivalente em função da raiz quadrada da normalidade do composto de fórmula $\text{Er}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$, em acetonitrila.

4.6 CONSIDERAÇÕES SOBRE OS NÚMEROS DE COORDENAÇÃO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO

Ao contrário do que se acreditava na literatura antiga, o número de coordenação de um íon Ln^{3+} raramente se apresenta como sendo seis. Os números de coordenação são geralmente maiores (25, 26, 38), variando normalmente numa faixa entre seis a nove e chegando atingir números mais altos, tais como dez e doze, quando são empregados certos ligantes bidentados (3,6).

Através de técnicas experimentais adequadas pode-se determinar a estequiometria de um íon Ln^{3+} num sólido cristalino. Baseando-se nos resultados de medidas de condutância e nas evidências espectrais, é possível indicar o número de coordenação aparente do íon Ln^{3+} , num determinado composto.

No caso dos compostos aqui estudados, as medidas de condutância nos revelam que os íons PF_6^- não se encontram coordenados ao cátion central quando em solução em acetonitrila e nitrometano. Os espectros de absorção na região do infra-vermelho também evidenciam a inexistência de tal coordenação, no estado sólido.

Assim, considerando-se estes fatos, podemos formular os compostos como $[\text{Ln}(\text{DMA})_7](\text{PF}_6)_3$ para $\text{Ln} = \text{La-Ho}$ e $[\text{Ln}(\text{DMA})_6](\text{PF}_6)_3$ para

$\text{Ln} = \text{Er-Lu}$ e Y . Os números de coordenação aparentes sete e seis podem ser sugeridos para os compostos de lantânio a hólmio e érbio a lutécio, incluindo ítrio, respectivamente. A diminuição do número de coordenação ao longo da série lantanídica pode ser explicada considerando-se o efeito da contração lantanídica (25,26), ou melhor, a medida que o raio do íon Ln^{3+} diminui, a acomodação de mais uma molécula de ligante ao redor do cátion, torna-se difícil. A informação sobre o número de coordenação dos compostos por nós preparados só terá validade definitiva, quando for estabelecida a estrutura dos compostos por técnicas de difração de raios-X.

É interessante observar que os compostos de adição de percloratos e perrenatos de lantanídeos (28, 46, 47) apresentaram composições diferentes das encontradas nos hexafluorofosfatos. Era de se esperar um comportamento semelhante para todos esses compostos, visto que os ânions envolvidos têm uma propriedade em comum, ou melhor, demonstram baixa capacidade coordenante. Os compostos de adição de perrenatos de lantanídeos, de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 4\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Dy, Ho, Er, Y}$) (46) e $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 5\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}$) (47) comportam-se como eletrólitos 1:2 em DMA e as evidências espectrais revelam um abaixamento da simetria tetraédrica do íon ReO_4^- . Conclusões diferentes foram obtidas para os compostos de

percloratos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 8\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Nd}$), $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Sm}-\text{Er}, \text{Y}$) e $\text{Ln}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Tm}-\text{Lu}$) (28). Para estes foram observados comportamento de eletrólito 1:3, em solução de DMA (39); nesses compostos poderiam ser atribuídos os números de coordenação aparentes 8, 7 e 6 respectivamente, concordando pelo menos em parte, com os resultados obtidos com os hexafluorofosfatos. No entanto, generalizações são muito precárias quando se estudam os lantanídeos e muitas vezes, condições diferentes de trabalho podem conduzir a espécies diferentes como se observou nos compostos com a tetrametiluréia (TMU), com a qual foram isoladas espécies de fórmulas gerais $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 5\text{TMU}$ ($\text{Ln} = \text{La}-\text{Sm}$) (35) e posteriormente as espécies $\text{Ln}(\text{ReO}_4)_3 \cdot 2\text{TMU}$ ao tratar os primeiros compostos com nitrometano (45).

4.7 DIAGRAMAS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os compostos de adição obtidos são sólidos cristalinos e, portanto, permitem a verificação do fenômeno de difração de raios-X. Com a finalidade de observarmos a presença ou ausência de isomorfismo entre os compostos de adição aqui estudados, foram registrados difratogramas de raios-X pelo método do pó.

As Tabelas 4.6 a 4.8 contêm os valores das distâncias interplanares (d) e intensidades relativas (I/I_0) das linhas observadas nos difractogramas. As intensidades relativas dessas linhas foram atribuídas de maneira que a linha mais intensa de cada difractograma toma o valor numérico 10. A conversão dos ângulos medidos (2θ) em distâncias interplanares (d) foi efetuada com o uso da tabela mencionada no ítem 3.5.4; esta tabela foi construída a partir da equação de BRAGG (32), utilizando-se $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ para radiação de cobre K_{α_1} .

Os compostos de cêrio a hólmio, são isomorfos entre si, os compostos de érbio a lutécio e ítrio formam uma outra série de isomorfismo e o composto de lantânio apresenta estrutura cristalina diferente das demais.

O isomorfismo nesta série era esperado, visto que existe uma pequena variação entre os raios dos íons lantanídeos (III). Os compostos obtidos apresentam duas composições diferentes, assim existem duas séries distintas entre si. O composto de lantânio, que talvez por apresentar um raio maior, demonstra uma estrutura diferente das demais.

TABELA 4.6

Diagrama de raios-X do composto de $\text{La}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$

$d(\text{\AA})$	I/I_0
10,4	2,5
8,98	1,0
7,00	0,5
6,60	0,5
6,33	10,0
6,01	0,5
5,81	0,5
5,47	0,5
4,72	0,5
4,48	1,0
4,44	3,0
4,36	0,5
4,09	0,5
3,98	0,5
3,87	0,5
3,74	0,5
3,61	2,5
3,49	0,5
3,42	1,0
3,00	0,5
2,98	0,5
2,48	0,5
2,31	0,5

TABELA 4.7
Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral
 $\text{Ln}(\text{PT}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$

Ce		Pr		Nd		Sm		Eu		Gd		Tb		Dy		Ho	
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)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀	d(Å)	I/I ₀
11,5	3,0	11,4	2,5	-	-	11,3	4,5	11,3	3,5	11,3	9,0	11,1	9,0	11,3	10,0	11,1	5,0
9,50	7,5	9,48	8,0	9,58	2,0	9,42	8,0	9,42	5,0	9,48	4,5	9,30	6,0	9,38	6,0	-	-
8,82	0,5	8,85	0,5	8,77	0,5	-	-	8,65	0,5	8,82	1,0	-	-	8,68	0,5	8,58	1,0
7,96	0,5	7,95	1,5	7,96	0,5	7,91	1,5	7,91	1,0	7,91	1,5	7,84	1,0	7,88	0,5	-	-
6,76	2,5	6,74	3,5	6,76	2,0	6,71	5,0	6,70	1,5	6,71	1,5	6,66	2,5	6,69	2,0	-	-
6,33	3,5	6,32	4,0	6,33	3,5	6,29	5,0	6,29	3,0	6,30	3,0	-	-	-	-	-	-
6,10	10,0	6,06	10,0	6,11	9,5	6,05	10,0	6,05	10,0	6,05	10,0	5,99	10,0	6,01	8,5	5,96	10,0
5,98	5,0	5,97	5,0	6,00	5,0	5,93	6,0	-	-	-	-	-	-	5,92	3,5	-	-
5,54	0,5	5,51	2,0	5,51	0,5	-	-	-	-	5,51	1,5	5,54	0,5	-	-	5,55	1,5
5,27	6,5	5,27	5,5	5,30	7,0	5,26	5,5	5,25	9,0	5,27	4,0	5,30	1,5	5,30	1,5	5,28	2,0
5,10	0,5	5,09	0,5	-	-	-	-	-	-	5,07	0,5	5,10	0,5	-	-	5,09	2,5
4,94	3,0	4,95	3,5	4,96	5,5	4,93	4,0	4,91	3,5	-	-	-	-	4,96	2,0	-	-
4,74	0,5	-	-	4,77	0,5	-	-	4,72	0,5	4,76	0,5	4,75	0,5	4,74	0,5	4,71	1,0
4,52	1,0	4,52	1,0	4,55	1,5	4,52	0,5	4,49	1,0	4,52	1,0	4,47	1,0	4,48	1,0	4,47	0,5
4,33	2,5	4,31	0,5	-	-	-	-	4,34	0,5	4,33	0,5	4,34	0,5	-	-	4,34	0,5
4,25	5,5	4,25	4,5	4,25	10,0	4,23	5,0	4,21	2,5	4,22	3,0	4,21	4,5	4,21	3,5	-	-
4,08	3,0	4,07	2,5	4,08	4,0	4,07	4,5	4,05	2,5	4,06	2,0	4,04	3,5	4,04	2,0	-	-
3,98	3,5	3,98	4,0	3,99	6,0	3,97	4,0	3,96	3,0	3,99	2,0	-	-	3,99	0,5	-	-
3,91	1,0	3,91	2,0	3,91	3,0	-	-	3,93	2,0	3,90	2,0	3,93	2,0	3,90	1,0	3,93	3,5
3,83	2,5	3,83	3,5	3,81	5,5	3,82	1,5	3,81	1,5	3,83	2,0	-	-	-	-	3,85	2,5
3,67	1,0	3,67	1,5	-	-	3,65	1,5	-	-	3,66	1,5	3,68	4,5	3,66	1,0	3,66	2,5
3,52	0,5	3,51	0,5	3,50	2,0	3,53	0,5	3,48	0,5	3,49	1,0	-	-	-	-	-	-
3,41	0,5	3,44	1,0	3,44	3,0	3,43	1,0	3,42	0,5	-	-	3,41	1,0	3,41	0,5	3,40	1,0
3,37	1,0	3,37	1,0	3,37	2,5	3,36	1,5	3,36	1,5	3,37	1,5	-	-	3,34	0,5	3,36	0,5
3,27	0,5	3,27	1,0	3,27	0,5	3,26	1,0	3,26	0,5	3,26	1,0	3,27	1,0	3,25	0,5	3,23	1,0
3,15	0,5	3,15	1,0	3,16	1,5	-	-	3,14	1,5	-	-	3,16	1,0	3,16	0,5	3,15	0,5
3,05	0,5	3,05	0,5	3,05	0,5	3,03	1,0	3,08	0,5	3,08	0,5	-	-	3,02	0,5	-	-
2,92	0,5	2,93	1,0	2,93	3,5	2,92	1,0	2,92	1,0	2,92	1,0	2,90	2,5	2,91	1,0	2,90	0,5
2,82	0,5	2,82	0,5	2,85	1,0	2,81	1,0	2,85	0,5	2,86	0,5	2,83	0,5	2,86	0,5	2,84	0,5
2,66	0,5	-	-	2,65	1,0	2,67	0,5	2,68	0,5	2,69	0,5	2,66	0,5	2,66	0,5	2,66	0,5
2,30	0,5	2,29	0,5	2,28	0,5	-	-	2,30	0,5	-	-	2,30	0,5	2,30	0,5	2,29	0,5

TABELA 4.8

Diagramas de raios-X dos compostos de fórmula geral

Er		Tm		Yb		Lu		Y	
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
10,2	2,5	10,1	4,0	10,0	10,0	10,2	4,5	10,1	3,0
9,79	1,0	9,71	2,0	9,82	2,5	9,77	1,5	9,71	1,0
9,62	1,0	9,52	1,5	9,62	2,0	9,65	1,0	9,58	1,0
8,77	3,5	8,66	3,0	8,82	1,0	8,70	2,0	8,71	2,0
8,40	1,5	8,32	3,5	-	-	8,35	1,5	8,32	0,5
6,51	0,5	6,47	1,5	6,55	0,5	6,50	2,0	6,51	1,0
6,22	4,5	6,18	4,5	6,18	4,5	-	-	6,23	9,0
6,15	5,5	6,11	8,5	6,14	8,5	6,14	7,0	6,14	8,0
5,90	10,0	5,86	10,0	5,88	9,5	5,87	10,0	5,90	10,0
5,65	3,5	5,60	5,0	5,60	3,0	5,60	4,5	5,64	4,0
5,51	1,5	-	-	5,53	4,5	5,49	9,5	5,53	1,0
5,27	4,0	5,22	6,0	5,28	6,0	5,25	3,5	5,27	6,0
5,02	1,5	5,01	4,0	5,02	4,0	5,00	1,5	5,02	4,0
4,77	1,0	4,80	3,0	4,78	4,5	4,77	1,5	4,79	1,5
4,72	1,0	4,71	2,0	4,72	4,0	-	-	4,74	1,5
4,57	1,0	4,57	1,0	-	-	4,58	2,0	4,58	0,5
4,33	2,0	4,31	1,0	4,31	1,5	-	-	4,31	0,5
4,15	2,0	4,14	2,5	4,13	3,5	4,15	2,0	4,19	3,0
4,11	3,0	4,07	1,5	4,08	6,0	4,09	2,0	4,09	1,5
3,99	4,5	3,99	3,5	4,00	8,5	3,99	4,5	4,00	5,0
3,86	3,5	3,86	4,0	3,87	8,0	3,86	4,0	3,87	3,5
3,75	1,0	3,73	1,0	3,72	6,0	3,73	3,0	3,75	0,5
3,65	1,5	3,66	2,5	3,66	4,5	3,65	4,5	3,66	2,5
3,53	0,5	3,54	0,5	3,51	2,0	3,52	2,0	3,53	0,5
3,23	1,0	3,22	2,0	3,23	5,5	3,23	3,0	3,23	3,0
3,12	1,0	3,10	0,5	3,10	2,0	3,11	1,5	3,11	0,5
3,07	0,5	3,05	1,0	3,05	1,5	3,05	1,5	3,07	0,5
2,98	0,5	2,98	0,5	2,99	3,0	2,99	1,0	2,99	0,5
2,92	1,0	2,92	1,0	2,90	3,0	2,92	2,0	2,92	0,5
2,73	0,5	2,74	0,5	2,74	1,0	2,75	0,5	2,73	0,5
2,43	0,5	2,43	0,5	2,43	1,5	-	-	2,43	0,5
2,27	0,5	-	-	2,28	1,5	2,27	0,5	2,27	0,5

4.8 ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO VISÍVEL

Os espectros eletrônicos de absorção dos íons lantanídeos com exceção de Ce (III) e Yb (III), apresentam várias bandas agudas e definidas. Tais bandas de absorção, apesar de estreitas e bem definidas, são muito pouco intensas, demonstrando coeficientes de extinção extremamente baixos. Estas absorções na região do visível são atribuídas à transições eletrônicas internas à própria configuração $4f^n$, as quais são proibidas pela regra de Laporte, devido o efeito de paridade. Uma perturbação na simetria ao redor do íon lantanídeo, não altera consideravelmente o aspecto destas bandas, isto porque, os elétrons $4f$ estão fortemente blindados pelo octeto $5s^2 5p^6$. Por essa razão, no caso dos íons lantanídeos, os estudos sobre as simetrias das espécies complexas, através dos espectros eletrônicos, tornam-se difíceis e por conseguinte, são ainda insuficientes na grande maioria dos casos.

No entanto, algumas transições eletrônicas de certos íons lantanídeos triplos positivos hidratados (geralmente Nd, Er e Ho) apresentam sensibilidade à mudanças de ambiente em torno do íon, originando um aumento variável nas intensidades dessas bandas, da ordem de 10 a 100 vezes, dependendo do ligante (15,20). Tais transições foram denominadas de "hipersensitivas".

JØRGENSEN (15), ao estudar os espectros de absorção de alguns compostos de lantanídeos, observou um deslocamento global das bandas para regiões de frequência menor em relação aos íons lantanídeos em solução aquosa, mostrando a importância da contribuição covalente (efeito "nefelauxético").

Os primeiros estudos teóricos sobre as intensificações espectrais foram propostos por JUDD (16) e OFELT (31), independentemente, em 1962. A partir dessa época, a natureza das bandas hipersensitivas foram estudadas (12, 17).

KARRAKER observou que podem ser correlacionadas variações nos espectros de absorção com variações na coordenação dos íons lantanídeos, ou ainda, as transições hipersensitivas nos espectros de absorção, quanto a forma e intensidade das bandas, são função do número de coordenação e da concentração das soluções dos íons lantanídeos (18,19).

Neste trabalho, nos limitaremos a registrar algumas bandas de absorção eletrônica de alguns compostos de adição preparados e observar as possíveis alterações ou semelhanças nos espectros. Foram feitos estudos no estado sólido e em solução, com a finalidade de verificar a influência do solvente em relação à simetria do composto.

4.8.1 Espectros em solução

Nas tabelas 4.9 e 4.10 encontram-se as absorptividades molares (ϵ_{max}) obtidas para as principais bandas dos compostos de Pr, Nd, Ho e Er em solução em acetonitrila e em DMA, respectivamente.

Os espectros obtidos em acetonitrila foram feitos em várias concentrações, para verificar eventuais alterações nos mesmos, em relação ao efeito da concentração. Através da Tabela 4.9 podemos observar que as absorptividades molares, para um determinado composto, não são consideravelmente modificadas para as diferentes concentrações e também através dos espectros nota-se que as posições e as formas das bandas praticamente não são afetadas. Os dados de condutância eletrolítica sugerem a existência de pares iônicos em soluções concentradas (Ítem 4.5.2), porém, apesar deste fato, quando a concentração da solução em estudo é elevada, não se observam alterações nos espectros. A razão de tal comportamento, pode talvez ser explicada, em termos do "meio externo", isto é, a proximidade do ânion não deve afetar substancialmente o arranjo ao redor do complexo catiônico de lantanídeo tripositivo.

Os espectros dos compostos em acetonitrila (~0,03 M), em DMA (~0,025M), assim como os espectros dos hexafluorofosfatos de terras-raras em solução aquosa encontram-se nas Figuras 4.10 a 4.13 onde:

- a) corresponde ao espectro do composto em acetonitrila;
- b) corresponde ao espectro do composto em DMA;
- c) o hexafluorofosfato correspondente em solução aquosa.

Podemos notar, em todos os casos, uma semelhança quanto ao espectro das bandas, se compararmos os espectros dos compostos em acetonitrila e em DMA, sugerindo que não há formação de novas espécies e que a simetria ao redor do íon central não é alterada. Entretanto, comparações com os espectros dos respectivos hexafluorofosfatos em solução aquosa, indicam uma alteração apreciável, evidenciando que as simetrias ao redor do íon central são diferentes.

Os dados referentes aos comprimentos de onda e absortividades molares das bandas de absorção dos hexafluorofosfatos de lantanídeos em solução aquosa estão apresentados na Tabela 4.11 e podem ser comparáveis com as espécies lantanídicas trivalentes hidratadas (26) e ainda com outros sais de lantanídeos em solução aquosa (1).

4.8.2 Espectros no estado sólido

Foram obtidos espectros eletrônicos dos compostos de Pr, Nd, Ho e Er no estado sólido e estes se encontram nas Figuras 4.14 a 4.17. Verificou-se que não existem diferenças significativas entre os espectros dos compostos em solução e no estado sólido, mostrando que a interação com o solvente não é pronunciada e que a simetria às vizinhanças do íon metálico é mantida. Deve-se salientar que os espectros dos compostos no estado sólido apresentaram maior desdobramento dos picos, em relação aos espectros dos mesmos em solução, sendo atribuído tais desdobramentos, aos efeitos do estado sólido.

TABELA 4.9

Absortividades molares dos compostos de fórmula $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot x\text{DMA}$ em diferentes concentrações em acetonitrila

$\text{Pr}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$									
$0,0682^a$	$1,00^b$	$0,0341^a$	$2,00^b$	$0,0170^a$	$5,00^b$	$0,0085^a$	$5,00^b$	$0,0043^a$	$5,00^b$
$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ
588	1,61	588	1,66	588	1,70	588	1,79	588	1,86
480	3,52	480	3,66	480	3,88	481	4,00	481	4,23
467	2,55	467	2,58	467	2,59	468	2,63	468	2,60
442	6,89	442	7,13	442	7,34	441	7,65	441	7,91
$\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$									
$0,0599^a$	$1,00^b$	$0,0300^a$	$2,00^b$	$0,0150^a$	$2,00^b$	$0,0075^a$	$5,00^b$	$0,0037^a$	$5,00^b$
$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ
583	9,18	583	9,18	583	9,33	583	9,28	583	9,35
-	-	581	8,51	581	8,67	581	9,07	581	9,30
579	6,84	579	6,91	579	7,34	572	7,05	579	8,11
575	6,18	575	6,04	575	6,00	-	-	-	-
523	2,84	523	2,84	523	3,00	523	2,93	523	3,24
511	1,69	511	1,72	511	1,77	511	1,81	511	1,62
356	3,00	356	2,89	356	2,93	356	3,12	356	3,03
$\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$									
$0,0692^a$	$1,00^b$	$0,0345^a$	$1,00^b$	$0,0172^a$	$2,00^b$	$0,0086^a$	$2,00^b$	$0,0043^a$	$5,00^b$
$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ
544	1,55	544	1,59	544	1,54	544	1,51	-	-
541	1,44	541	1,56	541	1,69	541	1,74	541	2,00
537	4,31	537	4,35	537	4,42	537	4,48	536	4,60
485	1,83	485	1,85	485	1,80	485	1,92	484	2,05
457	4,51	457	4,69	457	4,68	457	4,65	456	4,65
452	5,78	452	6,07	452	6,39	452	6,69	452	7,16
448	5,63	448	5,74	448	5,96	448	6,10	448	6,70
445	6,29	446	6,38	446	5,99	446	5,52	446	4,74
360	2,87	360	2,98	361	3,05	361	3,25	360	3,35
$\text{Er}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$									
$0,0413^a$	$1,00^b$	$0,0207^a$	$1,00^b$	$0,0103^a$	$5,00^b$	$0,0052^a$	$5,00^b$	$0,0026^a$	$5,00^b$
$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ	$\lambda, \text{ nm}$	ϵ
519	6,25	519	6,31	519	6,49	519	6,49	519	6,67
486	2,35	487	2,33	487	2,19	487	2,33	487	2,48
377	9,54	377	9,51	377	9,77	377	10,12	377	9,92
365	1,04	364	1,26	364	0,85	364	0,85	364	1,55

a = concentração, M

b = caminho ótico, cm

TABELA 4.10

Absortividades molares observadas em soluções de DMA dos compostos de fórmula geral $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}$ e Ho) e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Er}$)

Pr		Nd		Ho		Er	
λ, nm	ϵ	λ, nm	ϵ	λ, nm	ϵ	λ, nm	ϵ
591	1,75	584	7,11	641	1,14	520	4,06
481	4,26	582	7,23	558	0,51	519	4,45
468	3,22	578	7,17	544	1,92	487	3,45
444	8,53	573	3,77	537	5,54	405	1,38
		527	1,85	485	2,13	379	5,99
		524	2,71	472	1,76	377	9,10
		513	1,61	457	4,79	363	2,13
				452	6,82		
				447	6,24		
				446	6,28		
				417	2,31		
				359	2,99		

TABELA 4.11

Absortividades molares observadas em solução aquosa dos hexafluorofosfatos de lantanídeos (Ln= Pr, Nd, Ho e Er)

Pr		Nd		Ho		Er	
λ , nm	ϵ	λ , nm	ϵ	λ , nm	ϵ	λ , nm	ϵ
588	1,33	577	4,37	640	1,89	532	2,22
480	2,94	574	5,66	542	1,33	500	0,72
467	2,07	520	3,32	535	3,55	486	1,62
442	5,72	511	1,34	484	1,25	378	4,22
		508	1,12	450	2,94	363	1,33
		353	2,54	415	1,80		
				360	1,37

FIGURA 4.10. Espectros de absorção eletrônica na região do visível, de:

- a) solução 0,034M de $\text{Pr}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ em acetonitrila (cela de 2,00 cm);
- b) ídem 0,021M em DMA (cela de 2,00 cm);
- c) solução aquosa 0,017M de $\text{Pr}(\text{PF}_6)_3$ (cela de 5,00cm).

FIGURA 4.11 Espectros de absorção eletrônica, na região do visível, de:

- a) solução 0,030M $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ em acetonitrila (célula de 2,00 cm);
- b) idem 0,026M em DMA (célula de 2,00 cm);
- c) solução aquosa 0,016M $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3$ (célula de 5,00 cm).

FIGURA 4.12 Espectros de absorção eletrônica, na região do visível, de:
a) solução 0,034M $\text{Ho}(\text{PF}_6)_3$ em DMA (cela de 2,00 cm); b) idem 0,024M
em DMA (cela de 2,00 cm); c) solução aquosa 0,018M $\text{Ho}(\text{PF}_6)_3$ (cela de 5,00 cm).

FIGURA 4.13 Espectros de absorção eletrônica, na região do visível, de:
a) solução 0,021M $\text{Er}(\text{PF}_6)_3$ em acetonitrila (cela de 1,00 cm); b) idem
0,025M em DMA (cela de 2,00 cm); c) solução aquosa 0,015M $\text{Er}(\text{PF}_6)_3$ (cela
de 5,00 cm).

FIGURA 4.14 Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto fórmula $\text{Pr}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$, no estado sólido (emulsão em Fluorolube).

FIGURA 4.15 Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto de fórmula $\text{Nd}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$, no estado sólido (emulsão de Fluorolube).

FIGURA 4.16 Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto de fórmula $\text{Ho}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$, no estado sólido (emulsão em Fluorolube).

FIGURA 4.17 Espectro de absorção eletrônica, na região do visível, para o composto de fórmula $\text{Er}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$, no estado sólido (emulsão em Fluorolube).

5. RESUMO - ABSTRACT

5.1 RESUMO

No presente trabalho descrevemos a preparação dos compostos de adição entre hexafluorofosfatos dos lantanídeos e a DMA. Foram obtidos os compostos de toda a série lantanídica, e através de análises elementares foi possível estabelecer que os mesmos apresentam as fórmulas gerais: $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La-Ho}$) e $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu, Y}$).

Os produtos são cristalinos, não apresentam higroscopicidade e fundem numa faixa de temperatura entre 115 e 125°C; são solúveis em água, nitrometano, acetonitrila, metanol, nitrobenzeno e acetona.

Além da análise química elementar, os compostos foram caracterizados por espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho, medidas de condutância molar em nitrometano e acetonitrila, medidas de condutância equivalente de alguns compostos representativos, registros de difratogramas de raios-X (método do pó). Foram obtidos espectros na região do visível dos compostos de praseodímio, neodímio, hólmio e érbio.

Os espectros de absorção na região do infra-vermelho mostraram que a coordenação do ligante se dá através do oxigênio do grupo carbonila e que o ânion PF_6^- não deve estar coordenado ao íon lantanídeo tripositivo, mantendo sua simetria octaédrica.

Os valores obtidos para as medidas de condutância molar evidenciaram que os compostos comportam-se como eletrólitos 1:3 em acetonitrila e nitrometano. As medidas de condutância equivalente de alguns compostos em várias concentrações em acetonitrila, confirmaram a existência deste tipo de eletrólito e indicaram um comportamento de eletrólito fraco neste solvente, sugerindo a existência de pares iônicos, em soluções concentradas.

Os difratogramas de raios-X obtidos pelo método do pó, permitiram verificar a existência de três séries isomorfas distintas: a primeira constituída apenas do composto de lantânio, a segunda formada pelos compostos $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ e a última compreendendo os compostos de composição $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$.

Os espectros de absorção eletrônica em acetonitrila e DMA são muito semelhantes, sugerindo que a simetria em torno do íon central é a mesma nesses solventes e diferentes da dos correspondentes hexafluorofosfatos dos lantanídeos em solução aquosa. Os espectros de soluções dos compostos de praseo

dímio, neodímio, hólmio e érbio em acetonitrila, em diferentes concentrações não são substancialmente modificados, apresentando absortividades molares praticamente iguais para as diversas bandas observadas na região do visível, mesmo em soluções concentradas, indicando que quando há formação de pares iônicos, a proximidade do ânion não modifica o arranjo ao redor do cátion complexo, volumoso, contendo sete ou seis moléculas de DMA.

5.2 ABSTRACT

The preparation and characterization of adducts between lanthanide hexafluorophosphates and DMA are described. According to elemental analysis the compounds present two general compositions: $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 7\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{La-Ho}$) and $\text{Ln}(\text{PF}_6)_3 \cdot 6\text{DMA}$ ($\text{Ln} = \text{Er-Lu, Y}$).

The compounds are crystalline, not hygroscopic and melt between 115-125°C. They are soluble in water, nitromethane, acetonitrile, methanol, nitrobenzene and acetone.

The adducts were characterized by infrared spectra, molar conductance measurements in nitromethane and acetonitrile, equivalent con-

ductance and X-ray powder patterns. The electronic spectra of the compounds of praseodimium, neodymium, holmium and erbium were also obtained in different conditions.

According to infrared spectra, the ligand is coordinated to the lanthanides through the carbonyl oxygen and the PF_6^- ions are not coordinated, maintaining its octahedral symmetry.

Conductance data of millimolar solutions in nitromethane and acetonitrile indicate a behaviour of 1:3 electrolytes. Equivalent conductances of some compounds in acetonitrile showed a behaviour of weak electrolytes, suggesting the existence of ion pairs in concentrated solutions.

According to X-ray data three types of patterns were observed, corresponding to: a) the compound of lanthanum; b) compounds from cerium to holmium; c) compounds from erbium to lutetium and yttrium.

The electronic spectra of the compounds in acetonitrile and in DMA are practically identical, suggesting that the environment around the lanthanide ion is maintained in these solvents, but are different of the corresponding lanthanide hexafluorophosphates in aqueous solution. The spectra of

solutions of the compounds of praseodymium, neodymium, holmium and erbium at different concentrations in acetonitrile are not considerably modified. presenting about the same molar absorptivities. This fact may be explained in terms that vicinity of the anion does not modify the environment around the bulky, tripositive lanthanide cation complex.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS^{*}

1. ABRAHAMER, I. & MARCUS, Y. - The interaction of lanthanide and nitrate ions in solution. II. The relative interaction strength with water and nitrate in organic solvents. J. Inorg. Nucl. Chem., 30: 1563-75, 1968.
2. AIROLDI, C. & VICENTINI, G. - Spectrophotometric study of the interaction of some trivalent lanthanides with chloride, bromide, and nitrate anions in N,N-dimethylacetamide (DMA). An. Acad. brasil. Ciênc., 44: 427-30, 1972.
3. AL-KARAGHOULI, A.R. & WOOD, J.S. - The stereochemistry of decacoordination. The molecular structure of bis(bipyridyl) lanthanum nitrate. J. Am. Chem. Soc., 90: 6548-9, 1968.
4. BAGNALL, K.W.; BROWN, D. & JONES, P.J. - Methyl cyanide and N,N-dimethylacetamide complexes of thorium and uranium tetrahalides, uranyl chloride and uranyl bromide. J. Chem. Soc. (A), 1763-6, 1966.

* As referências bibliográficas foram elaboradas segundo o modelo proposto por REY (ref. 36).

5. BEGUN, G.M. & RUTENBERG, A.C. - Vibrational frequencies and force constants of some group IVa and group Va hexafluoride ions. Inorg. Chem., 6: 2212-5, 1967.
6. BEINEKE, T.A. & DELGAUDIO, J. - The crystal structure of ceric ammonium nitrate. Inorg. Chem., 7: 715-21, 1968.
7. BELL, S.A.; LANCASTER, J.C. & Mc WHINNIE, W. R. - Evidence for ligated hexafluorophosphate (V). Inorg. Nucl. Chem. Lett., 7: 405-7, 1971.
8. BULL, W.E.; MADAN, S.K. & WILLIS, J.E. - Amides as ligands. I. Metallic complexes of N,N -dimethylacetamide. Inorg. Chem., 2: 303-6, 1963.
9. CARTY, A.J. - Proton magnetic resonance and infrared spectra of some complexes of N,N-dimethylacetamide. Can. J. Chem., 44: 1881-7, 1966.
10. FERRARO, J.R. - Low-frequency vibrations of inorganic and coordination compounds, New York, Plenum Press, 1971.
11. GEARY, W.J. - The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds. Coord. Chem. Rev., 7: 81-122, 1971.

12. HENRIE, D.E. & CHOPPIN, G.R. - Environmental effects of f-f transitions. II. Hypersensitivity in some complexes of trivalent neodymium. J. Chem. Phys., 49: 477-81, 1968.
13. HEYNS, A.M. & Van SCHALKWYK, G.J. - A study of the infrared and Raman spectra of ammonium hexafluorophosphate NH_4PF_6 over a wide range of temperatures. Spectrochim. Acta, 29A:1163-75, 1973.
14. HORWITZ, W.; CHICHILO, P.; CLIFFORD, P.A. & REYNOLDS, H. - Official methods of analysis of the Association of Official Agricultural Chemists, 10^a Ed., Washington, 744, 1965.
15. JØRGENSEN, C.K. - The nephelauxetic series. Prog. Inorg. Chem., 4: 73-124, 1962.
16. JUDD, B.R. - Optical absorption intensities of rare-earth ions. Phys. Rev., 127:750-61, 1962.
17. JUDD, B.R. - Hypersensitive transitions in rare-earth ions. J. Chem. Phys., 44: 839-40, 1966.
18. KARRAKER, D.G. - Hypersensitive transitions of six, seven and eight - coordinate neodymium, holmium and erbium chelates. Inorg. Chem., 6: 1863-8, 1967.

19. KARRAKER, D.G. - The hypersensitive transitions of hydrated Nd^{3+} , Ho^{3+} and Er^{3+} ions. Inorg. Chem., 7: 473-9, 1968.
20. KARRAKER, D.G. - Coordination of trivalent lanthanide ions. J. Chem. Ed., 47: 424-30, 1970.
21. KAWASHITA, M.K.; SERRA, O.A. & OSÓRIO, V.K.L. - Hexafluorophosphate as a non-coordinating anion in lanthanide complexes. I. Dimethylsulfoxide complexes. J. Inorg. Nucl. Chem., 37: 1998 - 9, 1975.
22. LYLE, S.J. & RAHMAN, Md. M. - Complexometric titration of yttrium and the lanthanons. 1. A comparative of direct methods. Talanta, 10: 1177-82, 1963.
23. MASSABINI, A.M.G. - Síntese e propriedades espectrais de complexos de fosfinóxidos com lantanídeos, São Paulo, 1976. (Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, mimeografada).
24. MAYFIELD Jr., H.G. & BULL, W.E. - Co-ordinating tendencies of the hexafluorophosphate ion. J. Chem. Soc. (A), 2279-81, 1971.
25. MOELLER, T. - The chemistry of the lanthanides. New York, Reinhold Publishing Co., 1963.

26. MOELLER, T. - The chemistry of the lanthanides.
New York, Pergamon Press, 1975.
27. MOELLER, T.; MARTIN, D.F.; THOMPSON, L.C.; FER-
RUS, R.; FEISTEL, G.R. & RANDALL, W.J. - The
coordination chemistry of yttrium and the rare
earth metal ions. Chem. Rev., 65:1-50, 1965.
28. MOELLER, T. & VICENTINI, G. - Observations on the
rare earths - LXXVII. Anhydrous N,N-dimethyl-
acetamide adducts of the tri-positive perchlo-
rates. J. Inorg. Nucl. Chem., 27: 1477-82,
1965.
29. NAKAMOTO, K. - Infrared spectra of inorganic and
coordination compounds, 2^a Ed., New York,
Wiley-Interscience, 1970.
30. NASCIMENTO, A.B. - Complexos de elementos lanta-
nídicos com a hexametilfosforotriamida conten-
do hexafluorofosfatos como anion não-coordenan-
te, São Paulo, 1975. (Dissertação de Mestra-
do, Instituto de Química, Universidade de São
Paulo, mimeografada).
31. OFELT, G.S. - Intensities of crystal spectra of
rare-earth ions. J. Chem. Phys., 37: 511-20,
1962.

32. PARRISH, W. & MACK, M. - Data for x-ray analysis: charts for solution of Bragg's equation. Irvington-on-Hudson, New York, Philips Laboratories, 1963.
33. PEARSON, R.G. - Hard and soft acids and bases. J. Am. Chem. Soc., 85: 3533-9, 1963.
34. PEARSON, R.G. - Hard and soft acids and bases, HSAB, part I. J. Chem. Ed., 45:581-5, 1968.
35. PERRIER, M. & VICENTINI, G. - N,N,N',N'-tetramethylurêia (TMU) adducts of the lanthanide perrhenates. J. Inorg. Nucl. Chem., 33:2497-501, 1971.
36. REY, L. - Como redigir trabalhos científicos. São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1972.
37. SERRA, O.A.; PERRIER, M.; OSÓRIO, W.K.L. & KAWANO, Y. - Hexafluorophosphate as non-coordinating anion in lanthanide complexes. II. Thioxane oxide complexes. Inorg. Chim. Acta, 17: 135-8, 1976.
38. SINHA, S.P. - Complexes of the rare earths, New York, Pergamon Press, 1966.
39. VICENTINI, G. & AIROLDI, C. - Titulações condutométricas dos percloratos dos lantanídeos com cloreto de lítio e nitrato de sódio em N,N -di-

- metilacetamida. An. Acad. brasil. Ciênc.,
42: 431-8, 1970.
40. VICENTINI, G. & AIROLDI, C. - Addition compounds between lanthanide bromides and N,N-dimethylacetamide. J. Inorg. Nucl. Chem., 33: 1733-9, 1971.
41. VICENTINI, G. & CARVALHO FILHO, E. - N,N-dimethylacetamide adducts of the lanthanides nitrates. J. Inorg. Nucl. Chem., 28:2987-92, 1966.
42. VICENTINI, G. & CARVALHO, L.R.F. de - N,N-dimethylacetamide (DMA) adducts of lanthanide hexafluorophosphates. J. Inorg. Nucl. Chem. (no prelo).
43. VICENTINI, G. & NAJJAR, R. - N,N-dimethylacetamide adducts of the lanthanide chlorides. J. Inorg. Nucl. Chem., 30: 2771-8, 1968.
44. VICENTINI, G.; NAJJAR, R. & AIROLDI, C. - N,N-dimethylacetamide adducts of the lanthanide isothiocyanates. An. Acad. brasil. Ciênc., 41: 375-80, 1969.
45. VICENTINI, G. & NUNES, D.J.S. - New addition compounds of some lanthanide perrhenates and N,N,N',N'-tetramethylurea (TMU). An. Acad. brasil. Ciênc., 46: 5-8, 1974.

46. VICENTINI, G.; PERRIER, M. & PRADO, J.C. - Anhydrous N,N-dimethylacetamide adducts of some lanthanide perrhenates. J. Inorg. Nucl. Chem., 31: 825-32, 1965.
47. VICENTINI, G.; PERRIER, M.; PRADO, J.C. & NAJJAR, R. - Anhydrous N,N-dimethylacetamide adducts of some lanthanum salts. An. Acad. brasil Ciênc., 39: 149-52, 1967.
48. VICENTINI, G. & PRADO, J.C. - N,N -dimethylacetamide adducts of some lanthanide acetates. Ciênc. Cult., 19: 687-9, 1967.
49. VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & CARVALHO, L.R.F.de- Cyclic sulphoxides as ligands. X. Hexafluorophosphate adducts of tetramethylenesulphoxide (TMSO). J. Inorg. Nucl. Chem., 37:607-9, 1975.
50. VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & CARVALHO, L.R.F.de- Cyclic sulphoxides as ligands. 12. Adducts of lanthanide hexafluorophosphates and trans-1,4-dithiane-1,4-dioxide (TDTD). J. Inorg. Nucl. Chem., 37: 2021-3, 1975.
51. VICENTINI, G.; ZINNER, L.B. & CARVALHO, L.R.F.de- Cyclic sulphoxides as ligands. 11. Adducts of lanthanide hexafluorophosphates and thioxanoxide (TSO). An. Acad. brasil. Ciênc., 47: 87-9, 1975.

52. WESTLAND, A.D. & PLUSCEC, J. - Association of perchlorate, fluoroborate, and fluorophosphate ions with complex ions of palladium and platinum. Can. J. Chem., 46: 2097-101, 1968.
53. ZACKRISSON, M. - On the donor strength of amides. Acta Chem. Scand., 15: 1784-5, 1961.
54. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. - Pyrazine-N-oxide adducts of some lanthanide chlorides and hexafluorophosphates. J. Inorg. Nucl. Chem., 37: 1999-2002, 1975.
55. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. - Diphenylphosphinamide adducts of the lanthanide hexafluorophosphates. Inorg. Chim. Acta., 15: 235-8, 1975.
56. ZINNER, L.B. & VICENTINI, G. - Triethylenediamine-N-oxide (TEDANO) adducts of perchlorates and hexafluorophosphates. Proc. Rare Earth Res. Conf., 12th, 173-9, 1976.