

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E COMPORTAMENTO TÉRMICO DE AMIDOSSULFONATOS DE TERRAS RARAS

José Marques Luiz* e Ronaldo Spezia Nunes

Departamento de Física e Química, Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista, Av. Dr. Ariberto Pereira da Cunha, 333, 12516-410 Guaratinguetá – SP, Brasil

Jivaldo do Rosário Matos

Instituto de Química, Universidade de São Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 748, 05508-900 São Paulo - SP, Brasil

Recebido em 20/3/12; aceito em 18/9/12; publicado na web em 23/1/13

SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND THERMAL BEHAVIOR OF RARE EARTH AMIDOSULFONATES. Hydrated compounds prepared in aqueous solution by reaction between amidosulfonic acid $[H_3NSO_3]$ and suspensions of rare earth hydroxycarbonates $[Ln_2(OH)_x(CO_3)_y \cdot zH_2O]$ were characterized by elemental analysis (% Ln, % N and % H), infrared spectroscopy (FTIR) and thermogravimetry (TG). The compounds presented the stoichiometry $Ln(NH_2SO_3)_3 \cdot xH_2O$ (where $x = 1, 5, 2.0$ or 3.0). The IR spectra showed absorptions characteristic of H_2O molecules and NH_2SO_3 groups. Degree of hydration, thermal decomposition steps and formation of stable intermediates of the type $[Ln_2(SO_4)_3]$ and $(Ln_2O_2SO_4)$, besides formation of their oxides, was determined by thermogravimetry.

Keywords: amidosulfonates; lanthanides; thermogravimetry.

INTRODUÇÃO

Os lantanídeos (Ln) são os elementos químicos de número atômico 58 a 71 (Ce a Lu). Quando escândio ($_{21}Sc$), ítrio ($_{39}Y$) e lantânio ($_{57}La$) são incluídos, esta série passa a ser conhecida como terras raras. Uma característica marcante dos elementos desta série é a conhecida contração lantanídica, caracterizada pela pequena variação do raio atômico com o aumento do número atômico (Z). Este efeito é responsável pelas pequenas variações nas propriedades físicas e químicas destes elementos como, por exemplo, o grau de basicidade que diminui invariavelmente do lantânio até o lutécio. As diferenças no grau de basicidade refletem na hidrólise dos íons, na solubilidade dos sais, na decomposição térmica dos oxí-sais e na formação de espécies complexas.¹

Devido à grande afinidade por água a maioria dos lantanídeos formam cátions trivalentes, protegidos por uma camada de hidratação fortemente ligada. Na química de coordenação, os íons Ln^{3+} são classificados como ácido segundo o modelo de Lewis e como ácido duro pela teoria de Pearson.² Entre as espécies doadoras de elétrons, isto é, as bases, a preferência para formar ligação segue a ordem $O > N > S > F$ e as interações são de natureza iônica.^{3,4}

O ácido amidossulfônico (H_3NSO_3), também conhecido como ácido sulfâmico ou sulfonato de amônia, é uma espécie que atende às características de um doador, atuando como uma base de Lewis. É classificado com um ácido forte ($K_a = 1,0 \times 10^{-1}$), mantendo pH = 1,2 em solução aquosa a 1% e 25 °C.⁵

Embora a preparação dos amidossulfonatos de terras raras seja de fácil execução, poucos estudos abordam as propriedades e o comportamento químico destes compostos. Capestan⁶ relatou que óxidos de terras raras reagem com solução aquosa de ácido amidossulfônico. Por evaporação do solvente os amidossulfonatos podem ser obtidos com grau de hidratação variado. Zimmermann e Giesbrecht⁷ estudaram a solubilidade, grau de hidratação e parâmetros cristalográficos de alguns destes compostos. Algumas propriedades térmicas, parâmetros cristalográficos e espectros de absorção na região do infravermelho

no estado sólido foram estudados por Krasovskaya e colaboradores,⁸ em 1986. Alguns aspectos termodinâmicos da solubilidade destes compostos foram estudados por Strandritchuk e colaboradores,⁹ em 1989. Winckleder¹⁰ preparou os amidossulfonatos de térbio, neodímio e samário e estudou o comportamento térmico e a estrutura cristalina destes compostos.

Visto que poucos estudos relatam o comportamento térmico desta série de compostos, o objetivo deste trabalho foi preparar, caracterizar e estudar o comportamento térmico dos amidossulfonatos de terras raras.

PARTE EXPERIMENTAL

Todos os compostos de lantanídeos utilizados neste trabalho são de procedência Sigma[®] com pureza mínima de 99,9%. Os óxidos foram previamente calcinados a 950 °C por 2 h em forno tipo mufla.

Os amidossulfonatos foram obtidos a partir da reação direta entre os hidroxicarbonatos de terras raras e o ácido amidossulfônico em suspensão aquosa quente e sob agitação.

Os hidroxicarbonatos de terras raras foram obtidos por precipitação em meio homogêneo, via hidrólise da ureia, segundo procedimento descrito por Luiz.¹¹

Preparação dos amidossulfonatos de lantanídeos

Os amidossulfonatos de lantanídeos foram preparados através da reação direta entre uma suspensão aquosa dos hidroxicarbonatos e o ácido amidossulfônico, sob aquecimento e agitação constante, mantendo-se o hidroxicarbonato em ligeiro excesso. A dispersão resultante foi filtrada ainda quente, para eliminar o excesso de hidroxicarbonato. O filtrado foi submetido a um aquecimento brando para promover a lenta evaporação do solvente até a *secura*. Devido à alta higroscopicidade os compostos foram guardados em dessecador a vácuo na presença de cloreto de cálcio como agente secante.

*e-mail: jmluiz@feg.unesp.br

Tabela 1. Resultados analíticos para os amidossulfonatos de lantanídeos

Amostra	% Ln ³⁺		% N		% H		% H ₂ O	
	Calc.	EDTA	Calc.	AE	Calc.	AE	Calc.	TG
La(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,5H ₂ O	29,42	29,89	8,90	8,62	2,35	2,33	9,54	9,45
Ce(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,5H ₂ O	29,60	29,75	8,88	8,93	2,34	2,20	9,15	9,46
Pr(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	30,30	30,64	9,04	8,97	2,17	2,00	7,74	8,60
Nd(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	30,74	30,35	8,97	8,84	2,15	2,10	7,69	7,91
Sm(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	31,68	31,57	8,86	8,85	2,12	2,18	7,59	7,30
Eu(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	31,91	32,24	8,83	8,80	2,11	2,21	7,56	7,29
Gd(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	32,66	32,84	8,72	8,82	2,09	2,10	7,48	8,05
Tb(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	32,90	32,39	8,70	8,67	2,08	2,03	7,45	7,66
Dy(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	33,39	33,88	8,64	8,71	2,06	2,00	7,40	7,15
Ho(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	33,72	33,88	8,59	8,46	2,06	2,10	7,36	7,43
Er(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	34,02	34,23	8,55	8,50	2,05	1,98	7,33	7,32
Tm(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	34,26	34,98	8,52	8,62	2,04	1,95	7,30	7,25
Yb(NH ₂ SO ₃) ₃ ·1,5H ₂ O	35,44	35,68	8,61	8,60	1,87	2,01	5,53	6,07
Lu(NH ₂ SO ₃) ₃ ·3,0H ₂ O	33,83	35,38	8,13	7,98	2,34	2,30	10,45	10,79
Y(NH ₂ SO ₃) ₃ ·2,0H ₂ O	21,52	22,02	10,17	9,97	2,42	2,29	8,72	8,52

Calc. = Calculado; TG = Termogravimetria; AE = Análise elementar; EDTA = Análise complexométrica.

Caracterização dos compostos

Análise elementar

Os resultados de análise elementar foram obtidos com o equipamento Elemental Analyser 2400 CHN da Perkin-Elmer.

Complexometria por EDTA

Massas dos sais de terras raras foram pesadas e dissolvidas em água deionizada. Após dissolução total, adicionaram-se 2,0 mL de solução 2 mol L⁻¹ de acetato de amônio para atuar como agente tampante do pH (entre 6,0 e 6,5). O indicador alaranjado de xilenol foi adicionado em pequenas porções e a titulação foi realizada com solução padrão de EDTA 0,0100 mol L⁻¹ como agente complexante.^{12,13}

Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

Os compostos sintetizados foram macerados com KBr na proporção de 1,00 mg de cada composto com 100 mg de KBr, preparados em forma de pastilha com auxílio de uma prensa e, então, analisados um a um, por um espectrofotômetro Perkin-Elmer modelo FTIR 1750, na faixa espectral de 4000 a 500 cm⁻¹.

Termogravimetria

O comportamento térmico foi avaliado em uma termobalança Shimadzu, modelo TGA-51H, no intervalo de temperatura de 30 a 1300 °C, sob atmosfera dinâmica de ar sintético com vazão de 50 mL min⁻¹, razão de aquecimento β = 10 °C min⁻¹ e massa de amostra da ordem de 15 mg em cadinho de platina.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 1 apresenta os resultados obtidos por análise elementar (H, N e Ln³⁺), teor relativo de água (TG) e estequiometria proposta para as amostras.

A estequiometria foi proposta levando-se em consideração que todos os compostos formaram como intermediário estável a espécie Ln₂(SO₄)₃. Os teores de água foram considerados a partir das perdas de massa entre 30 e 230 °C, observadas nas curvas TG. O grau de hidratação estabelecido entre 1,5 e 3,0 H₂O está concordante com a estequiometria proposta.

Segundo Krasovskaya,⁷ as principais bandas de absorção na região do infravermelho devem ser atribuídas aos modos vibracionais

dos grupos NH₂, H₂O e SO₃, ou seja, estiramentos simétricos e assimétricos (ν_s e ν_{as}) e deformações simétricas e assimétricas (δ_s e δ_{as}). Os espectros de infravermelho do ácido amidossulfônico e do amidossulfonato de lantânio como representativos dos compostos preparados são apresentados na Figura 1 e as respectivas atribuições estão relacionadas na Tabela 2. Os modos vibracionais ν_{as}(SO₃) e

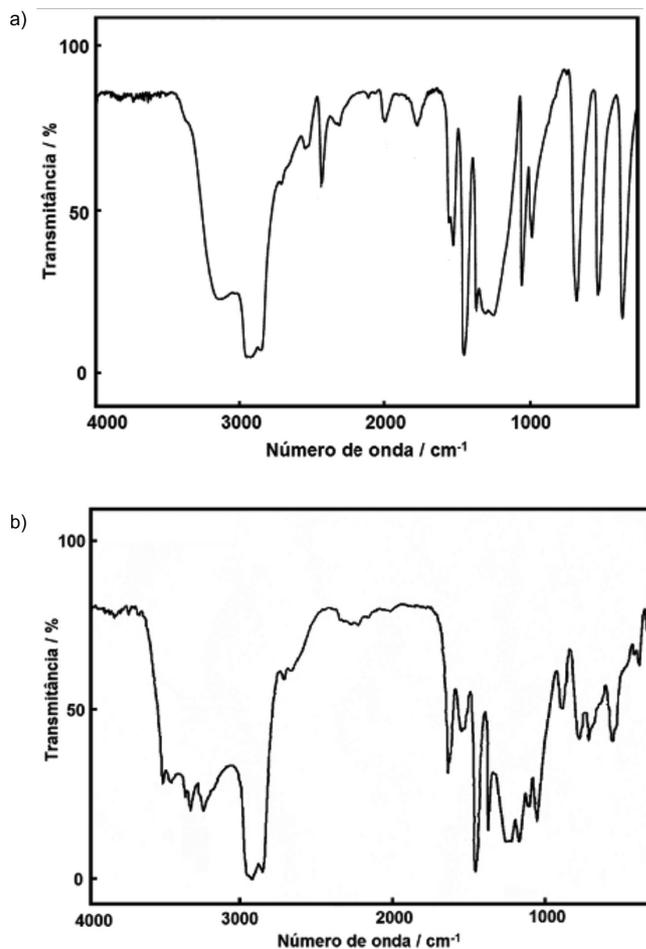


Figura 1. Espectro de absorção na região do infravermelho: a) H₃NSO₃, b) La(NH₂SO₃)₃·2,5H₂O

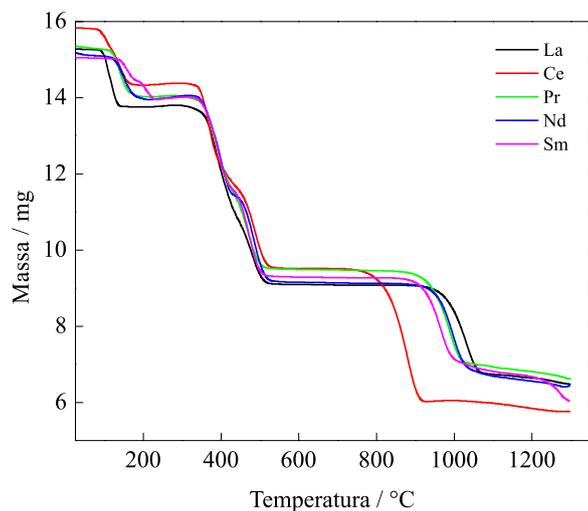
Tabela 2. Principais bandas de absorção observadas nos amidossulfonatos de lantanídeos

Amostra	$\nu(\text{H}_2\text{O}); \nu_s(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{H}_2\text{O})$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu_{as}(\text{SO}_3)$	$\nu_s(\text{SO}_3)$	$\nu(\text{N-S})$	$\delta(\text{SO}_3)$
H_3NSO_3	3400 - 2860	2450; 2350	-	1540	1270	1070	690	540
Lantânio	3600; 2900	2400 - 2300	1644	1560	1260 - 1230	1060	730	578
Cério	3440 - 2350	2330	1640	1549	1270	1050	730	565
Neodímio	3420 - 2940	2380	1650	1535	1260	1070	690	565
Európio	3600 - 2900	2356	1646	1540	1265	1070	640	560
Lutécio	3420 - 2850	2339	1665	1570	1252 - 1176	1075	730	573

$\nu_s(\text{SO}_3)$ nos sais ocorrem numa região muito próxima àquelas no ácido amidossulfônico, o que representa um forte indício de que a ligação Ln-O seja predominantemente iônica. De qualquer modo, o pequeno deslocamento observado é uma confirmação da coordenação do grupo amidossulfonato ao íon Ln^{3+} . Um aspecto importante que ressalta a formação do sal é o desdobramento das bandas atribuídas aos modos vibracionais $\nu_{as}(\text{SO}_3)$, que ocorre na faixa de 1260 cm^{-1} .

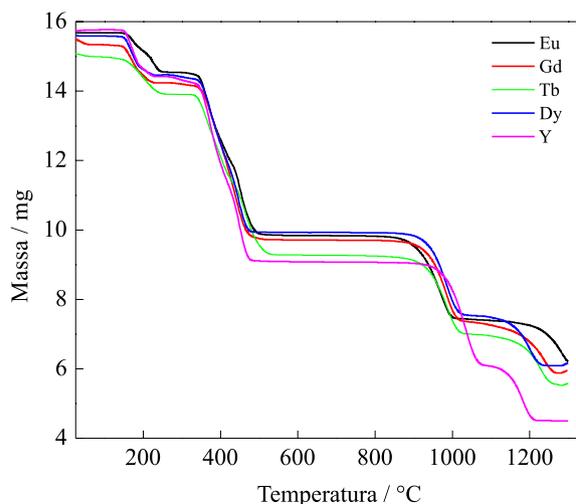
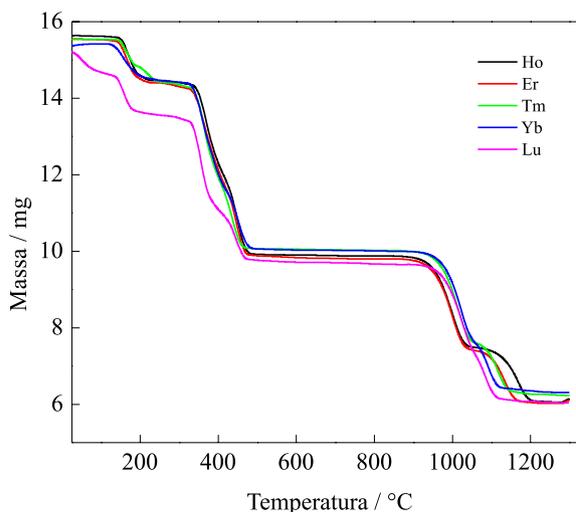
Termogravimetria (TG)

Os processos de desidratação para os compostos preparados podem ser observados nas curvas TG das Figuras 2, 3 e 4 entre 30 e 250 °C, apresentando perdas de massa de até 10%, sugerindo variação no grau de hidratação entre 1,5 e 3,0 moléculas. Algumas amostras apresentaram perda de massa logo no início do aquecimento, sugerindo absorção de umidade do ar (Gd, Tb e Yb). Há uma tendência de a desidratação começar em temperatura mais alta, na medida em que aumenta o número atômico do íon Ln^{3+} , indicando uma influência do grau de basicidade da espécie. Os resultados são apresentados na Tabela 3.

**Figura 2.** Curvas termogravimétricas dos amidossulfonatos de La, Ce, Pr, Nd e Sm

Após a desidratação observa-se um ganho de massa provavelmente relacionado a processos oxidativos. Nesta etapa de difícil interpretação não há formação de um intermediário estável. A seguir, observa-se um processo de decomposição térmica que ocorre em duas etapas consecutivas, levando à formação do sulfato de lantanídeo $[\text{Ln}_2(\text{SO}_4)_3]$.

Na tentativa de melhor interpretação da etapa posterior à desidratação, aproximadamente 100 mg de cada amostra foram submetidas individualmente a um aquecimento até 600 °C em forno elétrico tubular. Observou-se a liberação de vapor de água (desidratação) e, posteriormente, vapores relativamente densos, de cor branca, que

**Figura 3.** Curvas termogravimétricas dos amidossulfonatos de Eu, Gd, Tb, Dy e Y**Figura 4.** Curvas termogravimétricas dos amidossulfonatos de Ho, Er, Tm, Yb e Lu

quando coletados e submetidos a resfriamento (condensação) apresentam características semelhantes às do sulfato de amônio $[(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)]$ (pó branco muito fino, com ligeiro odor de amônio e alta solubilidade em água). Supõe-se, portanto, que o processo oxidativo, com pequeno aumento na massa da amostra, leva à formação de um intermediário que se decompõe termicamente, com suposta liberação de sulfato de amônio e formação do respectivo sulfato de lantanídeo.

Os sulfatos metálicos são formados a partir de 500 °C e permanecem estáveis até aproximadamente 950 °C. A estabilidade térmica do amidossulfonato diminui com o aumento da carga nuclear do lantanídeo, sugerindo uma influência do grau de basicidade dos íons.

A decomposição do sulfato a óxido ocorre em duas etapas distintas.

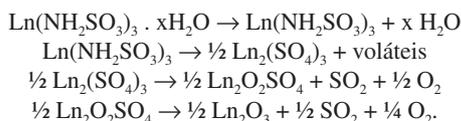
Tabela 3. Resultados obtidos por termogravimetria para La, Ce, Pr, Nd e Sm

Amostra	m _{inicial} /mg	ΔT/°C	Δm/%	Atribuição
La(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,5H ₂ O	15,278	30 - 144	-9,86	-2,5 H ₂ O
		144 - 296	0,157	oxidação
		296 - 533	-30,66	?
		895 - 1300	-16,94	-2SO ₂ , -O ₂
Ce(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,5H ₂ O	15,840	30 - 206	-9,46	-2,5 H ₂ O
		206 - 533	-30,20	?
		741 - 1300	-23,58	-3SO ₂ , -O ₂
Pr(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,365	30 - 217	-8,60	-2,0 H ₂ O
		217 - 280	0,12	oxidação
		280 - 548	-29,56	?
		810 - 1130	-16,73	-2SO ₂ , -O ₂
Nd(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,215	1130 - 1300	-1,77	-xSO ₂ , -xO ₂
		30 - 202	-7,91	-2,0 H ₂ O
		202 - 335	0,57	oxidação
		335 - 539	-32,01	?
Sm(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,069	846 - 1131	-16,23	-2SO ₂ , -O ₂
		1131 - 1300	-1,43	-0,1SO ₂ , -0,1O ₂
		30 - 241	-7,30	-2,0 H ₂ O
		241 - 330	0,42	oxidação
		330 - 569	-31,30	?
		848 - 1146	-16,80	-2SO ₂ , -O ₂
		1146 - 1300	-4,62	-0,5SO ₂ , -0,5O ₂

Primeiramente, ocorre o desprendimento de duas moléculas de SO₂ e uma de O₂, com formação do intermediário dioxissulfato (Ln₂O₂SO₄), cuja faixa de estabilidade diminui com o aumento da carga nuclear do lantanídeo. Posteriormente, o dioxissulfato formado perde as últimas moléculas de SO₂ e de O₂, formando o respectivo óxido (Ln₂O₃).

O amidossulfonato de cério não forma o dioxissulfato, visto que o sulfato se decompõe diretamente a óxido em única etapa. O calor gerado no processo oxidativo Ce³⁺ → Ce⁴⁺ pode estar sendo usado para decompor o sulfato diretamente ao óxido (CeO₂) sem a formação do dioxissulfato.

A decomposição térmica das amostras pode ser generalizada como:

**Tabela 4.** Resultados obtidos por termogravimetria para Eu, Gd, Tb, Dy e Y

Amostra	m _{inicial} /mg	ΔT/°C	Δm/%	Atribuição
Eu(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,681	30 - 282	-7,29	-2,0 H ₂ O
		282 - 553	-29,92	?
		768 - 1046	-15,30	-1,8SO ₂ , -0,9O ₂
		1046 - 1300	-7,78	-0,8SO ₂ , -0,8O ₂
Gd(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,566	30 - 239	-8,05	-2,0 H ₂ O
		239 - 546	-29,03	?
		831 - 1039	-14,96	-1,8SO ₂ , -0,9O ₂
		1039 - 1280	-9,56	-1,0SO ₂ , -1,0O ₂
Tb(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,106	30 - 290	-7,66	-2,0 H ₂ O
		290 - 548	-30,61	?
		828 - 1028	-14,90	-1,8SO ₂ , -0,9O ₂
		1028 - 1300	-9,48	-1,0SO ₂ , -1,0O ₂
Dy(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,618	30 - 238	-7,15	-2,0 H ₂ O
		238 - 499	-28,94	?
		824 - 1064	-15,39	-1,9SO ₂ , -0,9O ₂
		1064 - 1266	-9,18	-0,9SO ₂ , -0,9O ₂
Y(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,714	142 - 238	-8,52	-2,0 H ₂ O
		238 - 494	-33,79	?
		901 - 1093	-18,78	-1,9SO ₂ , -1,0O ₂
		1093 - 1300	-10,12	-0,9SO ₂ , -0,9O ₂

As Figuras 2, 3 e 4 apresentam o comportamento térmico completo das amostras até a formação dos respectivos dioxissulfatos ou óxidos de lantanídeos, conforme ilustrado nas Tabelas 3, 4 e 5.

CONCLUSÕES

Os resultados analíticos são concordantes com a estequiometria proposta para a fórmula mínima Ln(NH₂SO₃)₃ · xH₂O, onde x = 1,5 para Yb; x = 2,0 para Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, e Y; x = 2,5 para La e Ce e, x = 3,0 para Lu.

Os espectros IV mostram os modos vibracionais dos grupos SO₃, NH₂ e H₂O. A presença de um íon Ln³⁺ provoca um deslocamento das bandas de absorção do grupo SO₃, em relação ao ácido. Há um forte indício de que a ligação (Ln³⁺-O) seja predominantemente iônica.

As curvas TG/DTG indicam que o processo de desidratação ocorre em uma única etapa (exceto para Sm, Eu, Tm e Lu) até a formação do sal anidro.

Tabela 5. Resultados obtidos por termogravimetria para Ho, Er, Tm, Yb e Lu

Amostra	m _{Inicial} /mg	$\Delta T/^\circ\text{C}$	$\Delta m/\%$	Atribuição
Ho(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,640	30 - 235	-7,43	-2,0 H ₂ O
		235 - 557	-29,10	?
		845 - 1053	-15,22	-1,9SO ₂ , -0,9O ₂
		1053 - 1281	-9,10	-0,9SO ₂ , -0,9O ₂
Er(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,570	30 - 244	-7,32	-2,0 H ₂ O
		244 - 495	-27,97	?
		877 - 1061	-15,31	-1,9SO ₂ , -0,9O ₂
		1061 - 1286	-8,70	-0,9SO ₂ , -0,9O ₂
Tm(NH ₂ SO ₃) ₃ · 2,0H ₂ O	15,537	30 - 259	-7,25	-2,0 H ₂ O
		259 - 489	-27,95	?
		851 - 1160	-15,60	-1,9SO ₂ , -1,0O ₂
		1160 - 1300	-8,73	-0,9SO ₂ , -0,9O ₂
Yb(NH ₂ SO ₃) ₃ · 1,5H ₂ O	15,329	30 - 273	-6,07	-1,5 H ₂ O
		273 - 498	-28,55	?
		893 - 1060	-15,68	-1,9SO ₂ , -1,0O ₂
		1060 - 1300	8,34	-0,8SO ₂ , -0,8O ₂
Lu(NH ₂ SO ₃) ₃ · 3,0H ₂ O	15,263	30 - 262	-10,79	-3,0 H ₂ O
		262 - 490	-24,71	?
		894 - 1300	-23,71	-2,9SO ₂ , -1,9O ₂

Após a desidratação ocorrem processos consecutivos que envolvem: ganho de massa com formação de um intermediário ainda não caracterizado; decomposição térmica com a formação do respectivo sulfato [Ln₂(SO₄)₃]. A etapa onde ocorre ganho de massa é muito dependente das condições de trabalho.

Os sulfatos começam a ser formados a partir de aproximadamente 550 °C e podem permanecer estáveis por um intervalo de até 400 °C. A decomposição térmica do sulfato ocorre em duas etapas. No primeiro estágio há a formação de Ln₂O₂SO₄ com liberação de SO₂ e O₂ e, a etapa final de decomposição envolve a formação dos respectivos óxidos e liberação de SO₂ e O₂.

Para o composto de lantânio a formação do óxido se dá em temperaturas acima de 1300 °C. Para o composto de cério observa-se o processo oxidativo Ce³⁺ → Ce⁴⁺ que é conhecidamente exotérmico. O calor liberado neste evento pode ser usado para promover a decomposição diretamente a óxido de cério (IV), sem a formação do respectivo dioxissulfato. A estabilidade térmica do intermediário dioxissulfato diminui com o aumento do número atômico do íon lantanídeo.

REFERÊNCIAS

1. Abrão, A.; *Química e tecnologia das terras-raras*, CETEM/CNPq: Rio de Janeiro, 1994.
2. Pearson, R. G.; *J. Am. Chem. Soc.* **1963**, *85*, 3533.
3. Cotton, F. A.; Wilkinson, G.; Gaus, P. L.; *Basic Inorganic Chemistry*, 2nd ed., Wiley: New York, 1897.
4. Matos, J. R.; *Tese de Doutorado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 1989.
5. *The Merck Index*; Budavai, S., ed.; Merck: White House Station, 1996.
6. Capestan, M.; *Ann. Chim.* **1960**, *5*, 207.
7. Zimmermann, M. I.; Giesbrech, E.; *An. Acad. Brasil. Cienc.* **1973**, *45*, 1.
8. Krakovskaya, T. A.; Pireks, S. B.; Vasil'ev, S. V.; *Russ. J. Inorg. Chem.* **1986**, *31*, 351.
9. Strandritchuk, O. Z.; Maksin, V. I.; Zapol'skii, A. K.; *Russ. J. Phys. Chem.* **1989**, *63*, 1282; Maksin, V. I.; Strandritchuk, O. Z.; *Russ. J. Appl. Chem.* **2007**, *80*, 1048.
10. Wickleder, M. S.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, *625*, 1794; Wickleder, M. S.; *J. Alloys Compd.* **2000**, *303-304*, 445; Wickleder, M. S.; *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 1675; Wickleder, M. S.; *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 2011.
11. Luiz, J. M.; Matos, J. R.; Giolito, I.; Ionashiro, M.; *Thermochim. Acta* **1995**, *254*, 209.
12. Flaschka, H. A.; *EDTA Titrations*, Pergamon Press: Oxford, 1964.
13. Oliveira C. N.; Ionashiro, M.; Graner, C. A. F.; *Ecl. Quim.* **1985**, *10*, 7.