

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO ESPECTROSCÓPICO DE COMPLEXOS DE TERRAS
RARAS COM A N,N,N',N' — TETRAMETILURÉIA (TMU)

HERMI FELINTO DE BRITO

Tese de Doutorado

Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER

Orientadora

SÃO PAULO
1988

*Aos meus pais,
pelo exemplo e esforço empenhado
para conceder a educação a seus filhos;*

ã minha esposa CLAUDIA, por tudo,

e ã minha filha CAROLINA,

dedico carinhosamente este trabalho.

À Profa. Dra. LÉA BARBIERI ZINNER,
pela orientação, sugestões,
amizade e dedicação com que
acompanhou esta tese.

Ao Prof. Dr. ARIVALDO BEZERRA DO NASCIMENTO,
pela *co-orientação*, *valiosas* *su-*
gestões, *amizade* e *apoio* no *desen-*
volvimento deste *trabalho*.

Ao Prof. Dr. GERALDO VICENTINI,
o meu sincero agradecimento pe-
los conhecimentos transmitidos,
apoio e exemplo de humanidade.

À *Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo*
(FAPESP);

ao *Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e*
Tecnológico (CNPq)

aos *Professores Doutores JOSÉ CARLOS PRADO, RENATO*
NAJJAR, WANDA DE OLIVEIRA E LILIAN R. FRANCO DE CARVALHO;

aos *professores, bolsistas e funcionários do IQUSP, em*
especial os do bloco 8 inferior;

aos *amigos JIVALDO, CARLOS, ELIANA, DANILO e LIN;*

ã *JOELICE LEAL DE ANDRADE, do Instituto de Pesquisas*
Tecnológicas (IPT);

aos *colegas cruspianos do bloco E,*

meus agradecimentos.

ÍNDICE

	Pág.
1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
1.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	2
2. CONSIDERAÇÕES ESPECTROSCÓPICAS SOBRE A CONFIGURAÇÃO $4f^n$	3
2.1. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	6
3. PARTE EXPERIMENTAL	7
3.1. MATÉRIAS PRIMAS	7
3.1.1. Óxidos dos Elementos Neodímio e Európio	7
3.1.2. N,N,N',N'-tetrametiluréia (TMU)	7
3.1.3. Ácidos	7
3.1.4. Meio de Interação	7
3.1.5. Solventes	8
3.2. PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS	8
3.2.1. Preparação dos Carbonatos Básicos dos Lantanídeos	8
3.2.2. Preparação dos Sais Hidratados	9
3.2.3. Preparação dos Compostos de Adição	9
3.3. PROCEDIMENTO ANALÍTICO	10
3.3.1. Determinação Quantitativa dos Íons Lantanídeos	10
3.3.2. Determinação Quantitativa de Carbono, Nitrogênio e Hidrogênio	
3.3.3. Testes de Solubilidade	11

3.3.5.	Medidas de Condutância Eletrolítica	11
3.3.6.	Difratogramas de Raios-X pelo Método do Pó	12
3.3.7.	Espectros Eletrônicos de Absorção na Região do Visível	12
3.3.8.	Medidas do Índice de Refração	13
3.3.9.	Espectros Eletrônicos de Emissão	13
3.4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	13
4.	RESULTADOS, DISCUSSÃO E ALGUMAS CONCLUSÕES	14
4.1.	ASPECTOS GERAIS	14
4.1.1.	Características Gerais dos Compostos	14
4.1.2.	Dados Analíticos e Estequiometrias Sugeridas	14
4.2.	CONDUTÂNCIA ELETROLÍTICA	14
4.3.	DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X - MÉTODO DO PÓ	17
4.4.	ALGUMAS CARACTERÍSTICAS VIBRACIONAIS SOBRE A TMU E DOS ÂNIONS EM ESTUDO	30
4.4.1.	A Tetrametiluréia (TMU)	30
4.4.2.	Ânion Perclorato	33
4.4.3.	Ânion Tiocianato	37
4.4.4.	Ânion Nitrato	39
4.4.5.	Trihaletos de Lantanídeos	43
4.5.	ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DOS COMPOSTOS DE ADIÇÃO EM ESTUDO	45
4.6.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
5.	ALGUNS COMENTÁRIOS SOBRE OS ESPECTROS DE ABSORÇÃO E EMISSÃO DAS TERRAS RARAS	62
5.1.	CONSIDERAÇÕES SOBRE OS ESPECTROS DO ÍON NEODÍMIO	71

5.2.	CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE AS PROPRIEDADES FLUORESCENTES DO ÍON EURÓPIO TRIPOSITIVO	71
5.3.	MODELO APROXIMADO DO CAMPO CRISTALINO	73
5.3.1.	O Campo Eletrostático	76
5.3.1.1.	Notação de Prather	76
5.3.1.2.	Método dos Operadores Tensoriais	80
5.3.1.3.	Método dos Operadores Equivalentes	82
5.3.1.4.	Método dos Coeficientes de Wigner	86
5.4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	87
6.	ESPECTROS DOS COMPLEXOS DE NEODÍMIO NO ESTADO SÓLIDO E EM SOLUÇÃO	90
6.1.	ESPECTROS NO ESTADO SÓLIDO	90
6.1.1.	Análise dos Espectros de Absorção dos Complexos $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3 \cdot 6\text{TMU}$ e $\text{Nd}(\text{F}_3\text{C-SO}_3)_3 \cdot 5\text{TMU}$ (simetria cúbica)	90
6.1.2.	Parâmetros de Campo Cristalino	100
6.1.3.	Análise dos Espectros de Absorção dos Complexos $\text{Nd}(\text{NCS})_3 \cdot 4\text{TMU}$, $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$, $\text{NdCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ e $\text{NdBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (simetria não cúbica)	106
6.1.4.	Análise dos Parâmetros $\bar{\beta}$, $b^{1/2}$ e δ para os Compostos de Nd^{3+} em Questão no Estado Sólido (Simetria Não Cúbica e Cúbica)	107
6.1.4.1.	Análise de $\bar{\beta}$ para os Compostos de Nd^{3+} (Simetria Cúbica), usando o Diagrama Grotiano	111

6.2.	ESPECTROS DOS COMPLEXOS DE NEODÍMIO, À TEMPERATURA AMBIENTE	112
6.3.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	117
7.	PARÂMETROS DE CAMPO CRISTALINO PARA OS COMPOSTOS DE EURÓPIO	119
7.1	SIMETRIA CÚBICA	119
7.1.1.	Método dos Operadores Equivalentes	119
7.1.2.	Método dos Operadores Tensoriais	125
7.2.	SIMETRIA NÃO CÚBICA	133
7.2.1.	Análise dos Compostos $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{TMU}$ e $\text{EuBr}_3 \cdot 3\text{TMU} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Simetria D_{3h}) - Método dos Operadores Equivalentes	133
7.2.2.	Análise do Compostos $\text{Eu}(\text{NCS})_3 \cdot 3,5\text{TMU}$ (Simetria C_{3v}) - Método dos Operadores Equivalentes	147
7.2.3.	Análise do Composto $\text{EuCl}_3 \cdot 3\text{TMU}$ (Simetria D_3) - Método dos Operadores Tensoriais	151
7.4.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	157
8.	RESUMO E SUMMARY	159
8.1.	RESUMO	159
8.2.	SUMMARY	161
	APÊNDICE	161

Gracias por visitar este Libro Electrónico

Puedes leer la versión completa de este libro electrónico en diferentes formatos:

- HTML(Gratis / Disponible a todos los usuarios)
- PDF / TXT(Disponible a miembros V.I.P. Los miembros con una membresía básica pueden acceder hasta 5 libros electrónicos en formato PDF/TXT durante el mes.)
- Epub y Mobipocket (Exclusivos para miembros V.I.P.)

Para descargar este libro completo, tan solo seleccione el formato deseado, abajo:

