

ESTUDOS TERMOANALÍTICOS DE SAIS DE SÓDIO E POTÁSSIO DE DITIOCARBAMATOS EM ATMOSFERA OXIDANTE

Luiz Antônio Ramos, Éder Tadeu Gomes Cavalheiro* e Gilberto Orivaldo Chierice

Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, Av. do Trabalhador São-Carlense, 400, 13566-950 São Carlos – SP, Brasil

Recebido em 5/12/07; aceito em 11/4/08; publicado na web em 19/9/08

THERMOANALYTICAL STUDIES OF DITHIOCARBAMATE OF SODIUM AND POTASSIUM SALTS IN AN OXIDIZING ATMOSPHERE. Thermoanalytical behavior of sodium and potassium salts of pyrrolidinedithiocarbamate (pyr), piperidinedithiocarbamate (pip), morpholinedithiocarbamate (mor), hexametileneiminedithiocarbamate (hex), were investigated. In a first step the salts were synthesized and characterized by infrared spectroscopy (FTIR), ¹H and ¹³C nuclear magnetic resonance (NMR) and elemental analysis. Finally, thermal analytical (TG/DTG and DSC) studies were performed in order to evaluate the thermal stability, as well as the pathways of the thermal decomposition based in the intermediate and final decomposition products.

Keywords: dithiocarbamic acid; thermal behavior; thermal analytical.

INTRODUÇÃO

Os ditiocarbamatos (DTC) são produtos da reação entre uma amina primária ou secundária com o dissulfeto de carbono, em geral na presença de uma base. São estudados desde 1850, quando a primeira síntese foi registrada.¹ Dependendo do tipo de amina usada na síntese pode ser obtido um mono ou um diaquilditiocarbamato ou um derivado cíclico.

Os DTC's têm sido estudados extensivamente nas últimas décadas, devido à vasta gama de aplicação em diferentes áreas, como na química, indústria e medicina.²⁻⁴

Também são muito utilizados na agricultura como inseticidas, herbicidas e fungicidas. Alguns são usados no controle de vetor em saúde pública.⁵ Estudos termoanalíticos de complexos de metais com ditiocarbamatos são extensamente descritos na literatura.⁶⁻¹⁰

Entretanto, apesar da importância como intermediários de reação e precursores de complexos metálicos, os sais de sódio e potássio de ditiocarbamatos são raramente descritos na literatura em relação às propriedades térmicas,¹¹⁻¹⁴ especialmente no caso dos sais de potássio, cuja síntese é difícil devido à sua elevada solubilidade em meio aquoso. A purificação deste sal pode ser obtida por recristalização, mas os rendimentos costumam ser muito baixos, também devido à sua alta solubilidade, assim, pode ocorrer a decomposição do sal sintetizado. Os procedimentos e os rendimentos destas sínteses não são, geralmente, relatados na literatura, ao menos de maneira sistemática.

Assim, a busca de novas rotas sintéticas mais simples e com bons rendimentos de reação pode representar uma importante contribuição à preparação destes compostos.^{15,16}

Os sais de sódio e potássio são costumeiramente usados na preparação de complexos de ditiocarbamatos com íons metálicos, cujo comportamento térmico foi descrito previamente.¹⁷⁻²³ Considerando a relevância e os poucos dados descritos na literatura, o presente trabalho trata da síntese e caracterização, assim como do estudo termoanalítico envolvendo TG/DTG e DSC de sais de Na[S₂CNR] e K[S₂CNR] derivados de aminas cíclicas (R = pirrolidina (pyr), piperidina (pip), morfolina (mor), hexametileno (hex)), em atmosfera de ar.

PARTE EXPERIMENTAL

Síntese e caracterização dos sais de DTC

Os sais de sódio de DTC foram preparados pela reação direta entre amina e dissulfeto de carbono (CS₂), na presença de uma quantidade estequiométrica de hidróxido de sódio em álcool etílico/água 1:1 (v/v). A mistura reacional foi colocada no freezer por 12 h e, em seguida, filtrada em funil de Büchner, lavada com éter gelado e o produto recristalizado em uma mistura etanol água 1:1 (v/v).^{14,22}

Os sais de potássio de DTC foram preparados de acordo com o procedimento previamente descrito.¹⁷ Por se tratar de sais com solubilidade elevada, foi necessário fazer um estudo do meio reacional para se otimizar uma rota sintética, que fornecesse um bom rendimento. Os dois procedimentos que apresentaram os melhores rendimentos para os sais potássio, entre vários testados, foram:

Procedimento 1

Em um erlenmeyer de 250 mL, com tampa de vidro esmerilhado, foi colocado um volume correspondente a 0,10 mol L⁻¹ da amina desejada, o qual foi diluído com uma mistura de etanol/água 3:1 (v/v), em quantidade igual a 3 vezes o volume da amina. A esta mistura juntou-se 0,10 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio (Merck). Esta solução foi colocada em banho de gelo e sal. Após resfriamento adicionou-se 0,10 mol L⁻¹ de dissulfeto de carbono (Carlo Erba), gota a gota e com agitação constante.

A mistura reacional foi colocada no freezer por 12 h, ocorrendo a precipitação de uma pequena quantidade dos sais, insuficiente para recristalização. Este método apresentou um rendimento muito baixo, da ordem de 15%.

Outros solventes foram testados, como álcool etílico anidro (Merck), álcool metílico (Carlo Erba), acetona (Carlo Erba), éter etílico (Merck) e álcool isopropílico (Merck); entretanto, o rendimento também foi baixo, em torno de 15%.

Procedimento 2

Em um erlenmeyer com tampa de vidro esmerilhado, foram colocados 0,10 mol L⁻¹ de hidróxido de potássio (Merck), 5,0 mL de água deionizada e 25,0 mL de álcool isopropílico (Merck), deixando-

*e-mail: cavalheiro@iqsc.usp.br

se sob agitação até dissolução total do hidróxido. Em seguida foram adicionados 0,10 mol L⁻¹ da amina desejada. Esta solução foi colocada em banho de gelo e sal. Após resfriamento foram adicionados 0,10 mol L⁻¹ de dissulfeto de carbono (Carlo Erba), gota a gota sob agitação constante.

Após 2 h de agitação constante, a mistura reacional foi colocada no freezer por 12 h e, em seguida, o precipitado foi filtrado em funil de Büchner, lavado com éter gelado e recristalizado em uma mistura isopropanol/água 1:5 (v/v).

Com este procedimento obtiveram-se rendimentos para os sais de potássio da ordem de 40 a 60%. Apesar de várias tentativas não foi possível obter o Khex, sendo sempre o Hhexhex - hexametileno-ditiocarbamato da hexametilenoimina protonada o produto final nestas sínteses.

Na caracterização foram utilizadas análise elementar (C, N, H), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) e espectrometria de RMN de ¹H e ¹³C.

As análises elementares foram realizadas em um analisador CHNS-O da Fisons Instruments, EA 1108.

Os espectros de FTIR foram obtidos em um espectrofotômetro da Bomem Michelson, MB-102-FTIR na região entre 4000 e 400 cm⁻¹, com as amostras sendo diluídas em CsI (Merck) 1/100 (m/m) e prensadas na forma de pastilhas. O CsI foi mantido em estufa a 110 °C, antes de ser utilizado.

Os espectros de RMN de ¹H e ¹³C foram obtidos em um espectrofotômetro da Brüker Arx, com frequência de 200 MHz, utilizando soluções de água deuterada, na qual dissolveram-se aproximadamente 5 mg de cada amostra, para cada 100 µL.

Estudos termoanalíticos com sais de DTC

As curvas termogravimétricas foram obtidas em módulo Termogravimétrico TG-951, acoplado a um analisador térmico TA-2000 (ambos da TA Instruments) e equipado com registrador HP7440A.

Nos estudos termogravimétricos foram usadas massas das amostras da ordem de 7,0 mg, com precisão de ±1 µg. Nos estudos para definição dos melhores parâmetros experimentais, utilizou-se razão de aquecimento de 5, 10, 15 e 20 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar, com vazão de gás de 25, 50, 75 e 100 mL min⁻¹, em suporte de amostra de platina. A temperatura máxima foi de 900 °C. A razão

de aquecimento escolhida foi de 10 °C min⁻¹ e a vazão de 100 mL min⁻¹.

As medidas calorimétricas foram realizadas em um módulo calorimétrico exploratório diferencial DSC-910, acoplado a um analisador térmico TA-2000 (ambos da TA Instruments) e equipado com registrador HP7440A.

As curvas DSC foram obtidas utilizando massas de amostra em torno de 3,0 mg com precisão de ± 0,1 mg, em suporte de amostra de alumínio tampado, com furo na parte central superior. A razão de aquecimento foi de 5 °C min⁻¹, sob atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min⁻¹. A temperatura máxima foi de 500 °C.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A representação das estruturas dos ligantes sintetizados é apresentada na Tabela 1. Os resultados para % C, N, H experimental (calculado), para os sais foram, respectivamente, **Napyr.2H₂O**: 29,15 (29,26); 6,78 (6,82); 5,90(5,89); **Kpyr.0,25H₂O**: 31,83 (32,40); 7,83 (7,56); 4,22 (4,35); **Napip.2H₂O**: 33,10 (32,86); 6,45 (6,39); 6,48 (6,43); **Kpip.2H₂O**: 30,62 (30,61); 5,97 (5,95); 6,07 (5,99); **Namor.2H₂O**: 27,65 (27,14); 6,46 (6,33); 5,64 (5,47); **Kmor.H₂O**: 27,53 (27,38); 6,42 (6,39); 4,47 (4,59); **Nahex.2H₂O**: 56,78 (56,89); 10,30 (10,21); 9,43 (9,55) e sugerem diferenças na quantidade de moléculas de água de hidratação.

Segundo Nakamoto,²⁴ as frequências do estiramento da ligação carbono-nitrogênio ν(C-N) apresentam absorção intensa na região entre 1600-1450 cm⁻¹. As bandas do estiramento da ligação carbono-enxofre ν(C-S) são representadas por uma ou duas bandas com absorção intensa na região de 900-1000 cm⁻¹ e sugerem uma coordenação bidentada ou nos sais, quando há apenas uma banda, e monodentada, quando há duas bandas.

Os compostos preparados neste trabalho apresentaram as seguintes absorções para os estiramentos ν(C-N) e ν(C-S): **Napyr**: 1461 e 942/998; **Napyr**: 1461 e 942/998; **Kpyr**: 1461 e 947/1004; **Napip**: 1470 e 942/999; **Kpip**: 1468 e 968/1005; **Namor**: 1463 e 982/1025; **Kmor**: 1450 e 975/1012; **Nahex**: 1485 e 975/1010; o dublete na segunda banda sugere que todos são sais.²⁴

Na Tabela 1 estão os valores do deslocamento químico (δ), em ppm observados na espectrometria de RMN de ¹³C-(D₂O) e ¹H-(D₂O) dos sais de sódio e potássio. Observou-se que o deslocamento químico do átomo de carbono no fragmento NCS₂ nos sais de DTC apresentou

Tabela 1. Deslocamentos químicos da série de sais obtidos por espectrometria de RMN de ¹³C-(D₂O) e ¹H-(D₂O)*

Composto	¹³ C-(D ₂ O) ppm				¹ H-(D ₂ O) ppm		
	δ ₁	δ ₂	δ ₃	δ ₄	δ ₂	δ ₃	δ ₄
Napyr	193,37	45,83	16,52	---	3,75	1,96	---
Kpyr	194,02	45,73	16,40	---	3,73	1,96	---
Napip	196,02	43,89	16,52	14,66	4,21	1,56	1,53
Kpip	196,02	43,85	16,66	14,82	4,19	1,56	1,53
Namor	200,19	42,38	57,16	---	4,32	3,75	---
Kmor	200,13	42,12	56,87	---	4,36	3,74	---
Nahex	197,64	46,33	17,64	17,23	4,13	1,73	1,53

* pyr = pirrolidinaditiocarbamato, pip = piperidinaditiocarbamato, mor = morfolinaditiocarbamato, hex = hexametilenoiminaditiocarbamato

um deslocamento pouco significativo para os diferentes contra-íons e também se observou uma pequena variação, naquele parâmetro, com as mudanças na estrutura molecular no caso do aumento do anel.

Esta pequena variação no deslocamento químico no fragmento NCS_2 dos sais DTC pode estar relacionada com a análise dos sais livres em solução, uma vez que se tratam de compostos iônicos. Para os sais livres não há nenhuma compensação da carga nos átomos de enxofre por átomos coordenados ocasionando, assim, um efeito muito pequeno no deslocamento químico no fragmento $-\text{NCS}_2$.

Resultados termoanalíticos dos sais de sódio

As perdas de massa, atribuídas aos eventos térmicos observados nas curvas TG/DTG e DSC, e os intervalos de temperatura para os sais de sódio estão reunidos na Tabela 2.

A Figura 1 representa as curvas TG/DTG, enquanto a Figura 2 representa as curvas DSC obtidas em atmosfera dinâmica de ar com vazão de 100 mL min^{-1} e razão de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$.

A partir destas Figuras e da Tabela 2 é possível observar que os sais de Napyr, Napip, Namor e Nahex apresentam um processo de desidratação no intervalo de temperatura entre 50 e $150 \text{ }^\circ\text{C}$, com perdas de massa características para cada caso. Em seguida ocorre decomposição, gerando como resíduo o sulfato de sódio, o que está de acordo com os valores dos cálculos estequiométricos para $\frac{1}{2}$ de Na_2SO_4 e com os espectros de FTIR dos resíduos em comparação com o espectro do Na_2SO_4 .

Os eventos térmicos presentes nas curvas DSC (Figura 2) mostraram-se coerentes com as observações das curvas TG/DTG quanto aos processos que envolvem perdas de massa.

Observaram-se processos de desidratação acompanhada da decomposição para Napyr, Napip e Namor. Já para o Nahex, a curva DSC apresentou uma seqüência de picos endotérmicos atribuídos à desidratação, sendo o último a fusão, seguida de um pico exotérmico atribuído à decomposição. Isto sugere um mecanismo diferenciado para desidratação do Nahex, já que a perda de H_2O ocorre em duas etapas e a presença do processo de fusão, que também o diferencia dos demais.

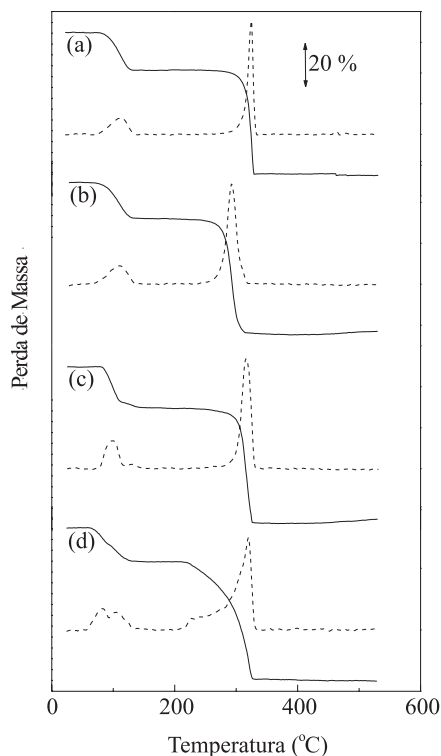


Figura 1. Curvas TG (sólido) e DTG (pontilhado) para os sais: (a) Napyr.2H₂O; (b) Napip.2H₂O; (c) Namor.2H₂O e (d) Nahex.2H₂O, sob as condições descritas no texto

Resultados termoanalíticos dos sais de potássio

As perdas de massa, atribuídas aos eventos térmicos observados nas curvas TG/DTG e DSC, e os intervalos de temperatura para os sais de potássio estão reunidos na Tabela 3.

Tabela 2. Perdas de massa, atribuídas aos eventos térmicos observados em TG e DSC e intervalos de temperatura para os sais de sódio

Processo	Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa ou resíduo* (%)		Dados ^a de DSC Temperatura de pico (°C)
		TG	Calculado	
Napyr.2H ₂ O → Napyr + 2H ₂ O	65 - 140	17,7	17,6	104,7 (endo)
Napyr → decomposição	250 - 450	48,1	47,8	317,6 (exo) 425,2 (exo)
Resíduo para $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	500	34,2*	34,5	---
Napip.2H ₂ O → Napip + 2H ₂ O	60 - 140	16,5	16,4	90,9 (endo)
Napip → decomposição	230 - 350	52,2	51,2	257,7 (exo)
Resíduo para $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	500	31,4*	32,4	---
Namor.2,25H ₂ O → Namor.0,25H ₂ O + 2H ₂ O	60 - 120	16,6	16,0	76,3 (endo)
Namor.0,25H ₂ O → Namor + 0,25H ₂ O	120 - 150	2,2	2,00	---
Namor → decomposição	245 - 400	51,8	50,6	285,9 (exo) 375,5 (exo)
Resíduo para $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	500	29,4*	31,5	---
Nahex.2H ₂ O → Nahex + 2H ₂ O	50 - 140	15,5	15,4	92,2 (endo) 116,4 (endo)
Nahex _(s) → Nahex _(l)	200 - 220	---	---	212,5 (endo)
Nahex _(l) → decomposição	220 - 340	54,2	54,1	280,0 (exo)
Resíduo para $\frac{1}{2}$ Na ₂ SO ₄	500	30,3*	30,4	---

^aExo: processo exotérmico; Endo: processo endotérmico. * equivale a % de resíduo, os demais são % para perdas de massa.

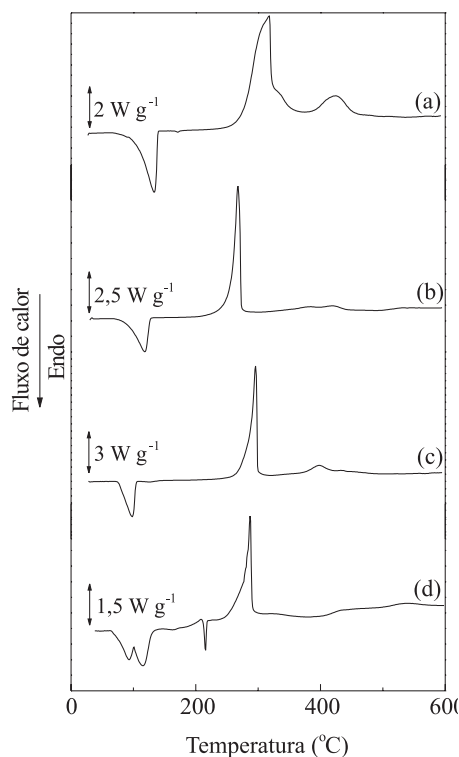


Figura 2. Curvas DSC para os sais: (a) $Napyr.2H_2O$; (b) $Napip.2H_2O$; (c) $Namor.2H_2O$ e (d) $Nahex.2H_2O$, sob as condições descritas no texto

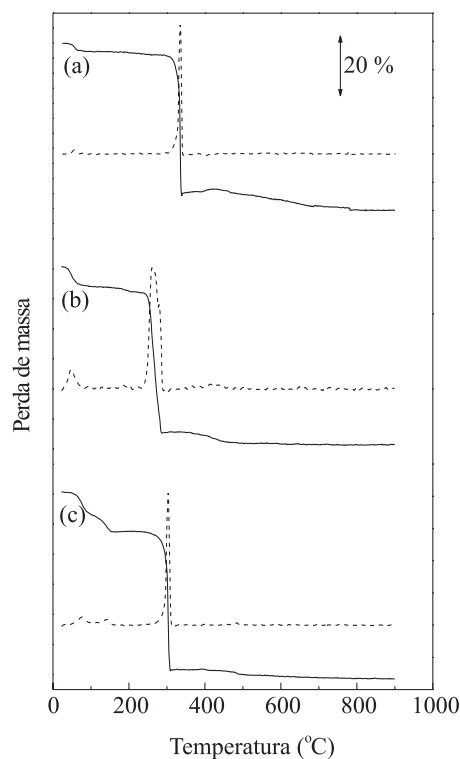


Figura 3. Curvas TG (sólido) e DTG (pontilhado) para os sais: (a) $Kpyr$; (b) $Kpip.2H_2O$; (c) $Kmor.2H_2O$, sob as condições descritas no texto

As curvas TG/DTG mostram presença de água de hidratação para o $Kpip$ e $Kmor$ e são apresentadas na Figura 3, enquanto as curvas DSC estão na Figura 4.

Após perda da H_2O de hidratação, os sais apresentaram decomposição em duas etapas. Na primeira etapa ocorre a formação do tiosulfato de potássio ($K_2S_2O_3$) em torno de $300\text{ }^\circ\text{C}$, como pode ser observado na Figura 3. Estes resíduos foram caracterizados por FTIR e concordam com os cálculos estequiométricos. De acordo com a literatura,²⁵ o íon tiosulfato apresenta frequências de vibração na região de $648, 676, 995, 1120$ e 1625 cm^{-1} . Ver espectro de absorção no infravermelho do tiosulfato de potássio e do resíduo no material suplementar Figura 1S.

Em temperaturas mais elevadas este resíduo se converte em

sulfato de potássio, o que pode ser evidenciado pelos cálculos estequiométricos para os resíduos e confirmado por FTIR, em torno de $800\text{ }^\circ\text{C}$. O íon sulfato apresenta bandas na região de 1104 e 623 cm^{-1} , em coincidência com o espectro do K_2SO_4 . Ver espectro de absorção no infravermelho do sulfato de potássio e do resíduo no material suplementar Figura 2S.

As curvas DSC dos sais de potássio, Figura 4, apresentam picos exotérmicos que concordaram com as curvas TG/DTG nos eventos que envolvem perda de massa, conforme Tabela 3.

CONCLUSÕES

Os sais de sódio mostraram-se relativamente mais estáveis ter-

Tabela 3. Perdas de massa atribuídas aos eventos térmicos observados em TG e DSC e intervalos de temperatura para os sais de potássio

Processo	Intervalo de Temperatura ($^\circ\text{C}$)	Perda de Massa ou resíduo* (%)		Dados ^a de DSC Temperatura de pico ($^\circ\text{C}$)
		TG	Calculado	
$Kpyr \rightarrow \frac{1}{2} K_2S_2O_3$	250 - 350	51,8*	51,3*	
$\frac{1}{2} K_2S_2O_3 \rightarrow \frac{1}{2} K_2SO_4$	800	46,6*	47,0*	
$Kpip.1H_2O \rightarrow Kpip + 1H_2O$	30 - 200	8,2	8,3	61,8 (endo)
$Kpip \rightarrow \frac{1}{2} K_2S_2O_3$	220 - 300	47,0	47,0	269,8 (exo)
				418,9 (exo)
$\frac{1}{2} K_2S_2O_3 \rightarrow \frac{1}{2} K_2SO_4$	700	41,4*	40,1	---
$Kmor.1H_2O \rightarrow Kmor + 1H_2O$	30 - 110	7,9	7,7	79,4 (endo)
	110 - 170	5,4	---	148,7 (endo)
$Kmor \rightarrow \frac{1}{2} K_2S_2O_3$	220 - 400	45,9	44,8	317,9 (exo)
				350,5 (exo)
$\frac{1}{2} K_2S_2O_3 \rightarrow \frac{1}{2} K_2SO_4$	700	38,6*	37,5*	---

^aExo: processo exotérmico; Endo: processo endotérmico. * equivale a % de resíduo, os demais são % para perdas de massa.

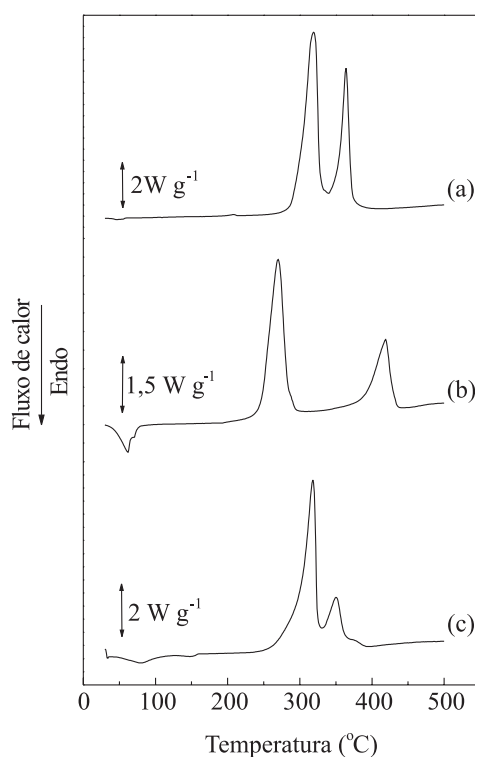


Figura 4. Curvas DSC para os sais: (a) Kpyr; (b) Kpip.2H₂O; (c) Kmor.2H₂O, sob as condições descritas no texto

micamente quando comparados com os sais de potássio, do mesmo DTC. Os mecanismos de decomposição térmica dos sais de sódio não seguem o mecanismo proposto por Sharma,²⁶ via tiocianato de sódio. O que foi observado é que o mecanismo de decomposição leva a um resíduo de sulfato de sódio em atmosfera oxidante.

Os sais de potássio, por sua vez, também não seguem o mecanismo proposto por Sharma via tiocianato e sim via tiosulfato, que se decompõe a sulfato de potássio em atmosfera oxidante. A ordem de estabilidade após desidratação foi: Napyr (250 °C) ~ Kpyr (250 °C) > Namor (245 °C) > Napip (230 °C) > Kpip (220 °C) ~ Kmor (220 °C) > Nahex (200 °C).

MATERIAL SUPLEMENTAR

No material suplementar, disponível em <http://quimicanova.sbq.org.br>, com acesso livre, em formato PDF, são apresentados os espectros na região do IV para os resíduos de decomposição do KPyr a 300 °C e do tiosulfato de potássio (Figura 1S) e do resíduo do mesmo sal a 800 °C e do sulfato de potássio (Figura 2S), para comparação.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP pelo suporte financeiro (projeto 02/03448-8, 06/06633-1), PROCOTES/USP.

REFERÊNCIAS

- Debus, H.; *Liebig's Annalen der Chemie* **1850**, 76, 16, em Thorn, G. D.; Ludwig, R. A.; *The dithiocarbamates and related compounds*, Elsevier: Amsterdam, 1962.
- Thorn, G. D.; Ludwig, R. A.; *The dithiocarbamates and related compounds*, Elsevier: Amsterdam, 1962.
- Nieuwenhuizen, P. J.; *Rubber Chem. Technol.* **1997**, 70, 368.
- Marzano, C.; Trevisan, A.; Giovagnini, L.; Fregona, D.; *Toxicol. in Vitro* **2002**, 16, 413.
- WHO - World Health Organization; *Dithiocarbamate pesticides, ethylenethiourea and propylenethiourea: a general introduction*, Environmental Health Criteria, **1988**, 78, 1.
- Hill, J. O.; *J. Therm. Anal.* **1994**, 42, 607.
- Hill, J. O.; Chirawongaram, S.; *J. Thermal. Anal.* **1994**, 41, 511.
- Sharma, A. K.; *Thermochim. Acta* **1986**, 104, 339.
- Magee, R. J.; Hill, J. O.; *Rev. Anal. Chem.* **1985**, 8, 5.
- Sengupta, S. K.; Kumar, S.; *Thermochim. Acta* **1984**, 72, 349.
- Hill, J. O.; Magee, R. J.; *Rev. Inorg. Chem.* **1981**, 3, 141.
- Honjo, T.; Imura, H.; Shims, S.; Kiba, T.; *Anal. Chem.* **1978**, 50, 1545.
- Fabretti, A. C.; Forghieri, F.; Giusti, A.; Preti, C.; Tosi, G.; *Spectrochim. Acta, Part A* **1984**, 40, 343.
- Cavalheiro, E. T. G.; Ionashiro, M.; Marino, G.; Breviglieri, S. T.; Chierice, G. O.; *J. Braz. Chem. Soc.* **1999**, 10, 65.
- Polyakov, A. D.; Vasilev, A. N.; *Russ. J. Appl. Chem.* **1995**, 68, 1457.
- Vasiliev, A. N.; Polackov, A. D.; *Molecules* **2000**, 5, 1014.
- Ramos, L. A.; *Dissertação de Mestrado*, Universidade de São Paulo, Brasil, 2003.
- Couto, A. B.; Bernal, C.; Chierice, G. O.; Cavalheiro, E. T. G.; *J. Therm. Anal. Cal.* **2002**, 67, 433.
- Antunes, P. A.; Breviglieri, S. T.; Chierice, G. O.; Cavalheiro, E. T. G.; *J. Braz. Chem. Soc.* **2001**, 12, 473.
- Bernal, C.; Neves, E. A.; Cavalheiro, E.T.G.; *Thermochim. Acta* **2001**, 370, 49.
- Breviglieri, S. T.; Cavalheiro, E. T. G.; Chierice, G. O.; *Thermochim. Acta* **2000**, 356, 79.
- Cavalheiro, E. T. G.; Ionashiro, M.; Marino, G.; Breviglieri, S. T.; Chierice, G. O.; *Transition Met. Chem.* **2000**, 25, 69.
- Breviglieri, S. T.; Cavalheiro, E. T. G.; Chierice, G. O.; *Polyhedron* **1996**, 15, 839.
- Nakamoto, K.; *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, 3rd ed.; Wiley: New York, 1978.
- Miller, F. A.; Wilkins, C. H.; *Anal. Chem.* **1952**, 24, 1253.
- Sharma, A. K.; *Thermochim. Acta* **1986**, 104, 339.