

TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS ENTRE
N,N-DIMETILACETAMIDA
E HALETOS DE ZINCO, CÁDMIO E MERCÚRIO-II

José de Alencar Simoni

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS ENTRE
N,N-DIMETILACETAMIDA
E HALETOS DE ZINCO, CÁDMIO E MERCÚRIO-II

Tese de Mestrado de José de Alencar Simoni

Orientado pelo Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas

Campinas - 1978

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico esse trabalho:

- aos meus pais por minha criação, pela ajuda, pela compreensão e pelo amor que me dedicaram durante toda minha vida.
- à minha noiva e amiga, Cristina, pelo incentivo e apoio nos momentos mais difíceis.

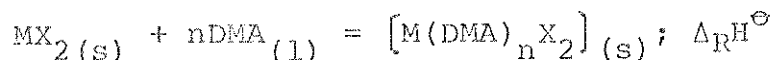
AGRADECIMENTOS

Quero agradecer sinceramente:

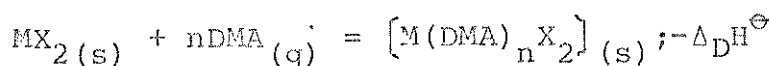
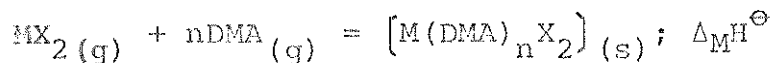
- ao Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas, pela orientação deste trabalho.
- à Direção do Instituto de Química da UNICAMP, nas pessoas dos Profs.Drs. Giuseppe Cilento e Aécio Pereira Chagas.
- à Sra. Neuza Maria Couto Morais e ao Sr. Rinaldo Morais, pela ajuda técnica.
- à Srta. Cássia Regina Rigoletto, Sr. Roberto Siqueira Cargomargo e ao Sr. Fernando Pereira Nascimento, pela realização de algumas medidas experimentais.
- aos amigos de "República", Valim, João Alvares, Zé Augusto, Humberto e Paraguaio, pela compreensão e ajuda.
- ao amigo Kamal Tebcherani, pela amizade e conselhos.
- aos amigos de pós-graduação, pela colaboração e sugestão nos trabalhos práticos.
- ao Prof.Dr. Oswaldo E.S. Godinho, pela colaboração na resolução de alguns problemas.
- à Srta. Ana Rosa Padilha, pelo excelente trabalho datilográfico.
- ao Sr. Celso Craveiro Gusmão, pelos desenhos deste trabalho.
- aos funcionários do Instituto de Química, que de uma forma ou de outra, colaboraram neste trabalho.
- ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico, que durante esses dois anos confiou-me uma bolsa de estudos.
- à FINEP, pelo apoio financeiro, permitindo o desenvolvimento do trabalho.

RESUMO

Foram preparados adutos de fórmula geral $M(\text{DMA})_n X_2$ (onde $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ e Hg-II ; $\text{DMA} = \text{N,N-dimetilacetamida}$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$; $n = 2$ para os adutos dos haletos de zinco, e para o iodeto de cádmio; $n = 1$ para os demais haletos). Utilizando-se técnicas calorimétricas em solução, determinou-se a variação de entalpia padrão de reação ($\Delta_R H^\ominus$), definida assim:



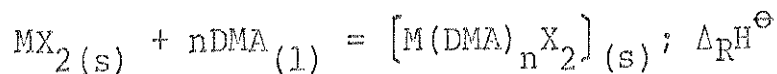
Com o valor de $\Delta_R H^\ominus$, e outros dados já existentes na literatura, foi possível calcular a entalpia padrão de formação dos adutos e a variação de entalpia para as seguintes reações:



Os adutos foram caracterizados por: análise elementar, ponto de fusão, espectro infravermelho, análise termogravimétrica, espectrometria de massa e espectroscopia de ressonância magnética nuclear, e também foi constatado que os mesmos não sublimam.

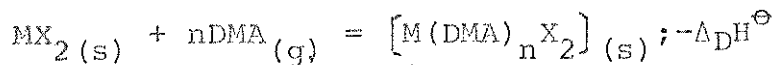
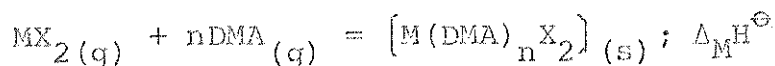
SUMMARY

Adducts with the general formulae $M(\text{DMA})_n X_2$ were prepared (where $M = \text{Zn}, \text{Cd}$ and $\text{Hg}(\text{II})$; $\text{DMA} = \text{N,N-dimethylacetamide}$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-$ and I^- ; and $n = 2$ for the adducts of zinc halides and $n = 1$ for the other adducts). The standard enthalpy of reaction ($\Delta_R H^\ominus$), defined as:



was determined by solution calorimetry.

By using the value of $\Delta_R H^\ominus$ and data existing in the literature, it was possible to calculate the standard enthalpy of formation of the adducts and also the enthalpy changes for the following reactions:



The adducts were characterized by means of several techniques including elemental analysis, infrared spectroscopy, thermogravimetry, mass spectrometry and nuclear magnetic resonance. It was verified that the adducts do not sublime.

ÍNDICE

	pág.
I. INTRODUÇÃO	1
II. PARTE EXPERIMENTAL	10
A) Preparação e Purificação das Substâncias ..	10
1. Reagentes	10
1.1 Purificação da N,N-dimetilacetamida (DMA)	10
1.2 Preparação do Cloreto de Zinco	10
1.3 Preparação do Cloreto de Cádmio	10
1.4 Preparação do Brometo de Zinco	11
1.5 Preparação do Brometo de Cádmio	11
1.6 Outros Reagentes	11
2. Preparação dos Adutos entre MX_2 e DMA ..	12
2.1 $\text{Zn(DMA)}_2\text{Cl}_2$ e $\text{Zn(DMA)}_2\text{Br}_2$	12
2.2 $\text{Zn(DMA)}_2\text{I}_2$	13
2.3 Cd(DMA)Cl_2 , Cd(DMA)Br_2 , $\text{Cd(DMA)}_2\text{I}_2$...	13
2.4 Hg(DMA)Cl_2 , Hg(DMA)Br_2	14
2.5 $\text{Hg(DMA)}_n\text{I}_2$	14
B) Caracterização dos Adutos	16
1. Ponto de Fusão	16
2. Análise Termogravimétrica	17
2.1 Adutos de Zinco	18
2.2 Adutos de Cádmio	23
2.3 Adutos de Mercúrio(II)	23
3. Espectro Vibracional da DMA e dos Adutos	24
4. Espectrometria de Massa	25

	pág.
5. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear	27
C) Determinações Calorimétricas dos Adutos ...	29
1. Sistema Calorimétrico de Precisão "LKB-8700-1"	29
2. Cálculo da Entalpia de Dissolução (ΔH^\ominus)	32
III. DETERMINAÇÕES TERMOQUÍMICAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS	38
A) Entalpia Padrão da Reação "ácido-base" ($\Delta_R H^\ominus$)	39
B) Entalpia Padrão de Formação dos "adutos" ($\Delta_f H^\ominus$)	41
C) Entalpia Reticular do Aduto ($\Delta_M H^\ominus$)	43
D) Entalpia de Decomposição ($\Delta_D H^\ominus$)	45
IV. DISCUSSÃO GERAL	47
A) Adutos 1:2	50
B) Adutos 1:1	51
V. BIBLIOGRAFIA	53
VI. APÊNDICE	58

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

- \ominus = designa função padrão.
- ΔH^{\ominus} = variação de entalpia padrão (utilizada nos processos de dissolução).
- $\Delta_R H^{\ominus}$ = variação de entalpia padrão de reação "ácido-base".
- $\Delta_f H^{\ominus}$ = entalpia padrão de formação.
- $\Delta_M H^{\ominus}$ = entalpia reticular.
- $\Delta_D H^{\ominus}$ = entalpia de decomposição.
- $\Delta_l^g H^{\ominus}$ = entalpia padrão de vaporização.
- $\Delta_s^g H^{\ominus}$ = entalpia padrão de sublimação.
- DMA = N,N-dimetilacetamida.
- kJ = quilo-Joule.
- K = Kelvin.
- ν = frequência.
- $\Delta\nu$ = variação de frequência.
- Q obs = variação de entalpia observada.
- solv. = solvente.

I. INTRODUÇÃO

"Complexos moleculares" ou "adutos" é uma das várias espécies de compostos de coordenação existentes. Esses compostos são resultantes da interação ácido-base de Lewis, também chamada interação "doador-receptor", entre duas espécies neutras. Dados, principalmente estruturais, a respeito desses adutos são frequentes na literatura; e especialmente no trabalho de Lindquist⁽¹⁾. Aí nota-se a presença de adutos entre moléculas doadoras e haletos de metais do grupo IIB (zinco, cádmio e mercúrio-II).

O zinco-II geralmente apresenta dois tipos de coordenação: a tetraédrica e a octaédrica. A primeira delas pode ser encontrada em compostos de cloreto de zinco com tiosemicarbazida $Zn[SC(NH_2)NHNH_2]Cl_2$ ⁽²⁾, e em $Zn[(C_6H_5)_3PO]_4(ClO_4)_2$ ⁽³⁾, enquanto que em compostos entre sais de zinco e glicil-glicina observou-se⁽⁴⁾ a formação de adutos de coordenação octaédrica.

Semelhante ao zinco, o cádmio-II pode apresentar dois tipos de coordenação, muito embora de preferência ao número de coordenação seis⁽¹⁾. Em adutos de sais de cádmio com fosfinas e arsinas constatou-se uma preferência pela coordenação tetraédrica⁽⁵⁾, enquanto que Gillary e Bijvoet⁽⁶⁾ atribuíram coordenação octaédrica para o aduto $Cd(NH_3)_2X_2$. Neste exemplo constatou-se também a formação de uma cadeia infinita de moléculas, as quais se ligam, uma à outra, através de pontes de halogênio.

O mercúrio-II pode formar dois tipos de adutos: "fraco" e "forte" (1). Os adutos "fracos", nos quais o mercúrio se liga a moléculas doadoras contendo oxigênio ou nitrogênio, possuem coordenações tipicamente octaédricas (7), para os adutos "fortes", produtos da interação entre sais de mercúrio-II e moléculas de fosfinóxidos e arsinóxidos, as coordenações observadas foram tetraédricas (5).

Existe um grande número de adutos entre DMA e sais metálicos registrados na literatura, os quais passam a ser citados. Durgaprasad e colaboradores (8), prepararam e caracterizaram por meio de medidas de condutividade, de momento magnético e de dados espectroscópicos, adutos entre DMA e $V^{IV}OX_2$ ($X = Cl^-, Br^-, ClO_4^-, C_2O_4^{2-}$). Chadha e colaboradores (9) caracterizaram $VO(DMA)_2Cl_3$, através de medidas espectroscópicas, e correlacionaram a "força doadora" relativa de certas amidas, dentre as quais a DMA, com medidas do abaixamento da frequência de vibração de estriamento $\Delta v(V=0)$.

Estudos analíticos, espectroscópicos e outros, têm sido feitos para adutos entre DMA e alguns metais: Co, Ni, Cu (10); Ag (11); Fe (12); Ti (13). Vários estudos de adutos contendo moléculas de DMA, têm sido realizados utilizando-se espectroscopia de raio-X.

Lindner, Perdikartis e Thasitis (14) estudando $Co(DMA)_2Cl_2$, através desse método (raio-X) e espectroscopia eletrônica e vibracional, concluíram que o cobalto, possui coordenação tetraédrica, e que a molécula de DMA se coordena ao átomo de cobalto pelo oxigênio da carbonila.

Uma investigação completa, por difração de raio-X, foi efetuada por Tsintsade⁽¹⁵⁾ na elucidação da estrutura de $\text{Ni}(\text{DMA})_4(\text{NCS})_2$. A estrutura do composto é um octaedro distorcido, os quais se ligam entre si por duas pontes SCN, formando uma cadeia polimérica infinita. Da mesma forma que em Lindner⁽¹⁴⁾, Tsintsade⁽¹⁵⁾ registrou dados de comprimentos e ângulos de ligações.

A DMA foi utilizada^(16,17) como "base de referência", na medida da "força receptora" de alguns ácidos de Lewis, mostrando-se como bom solvente para compostos acídicos polares. No estudo de soluções de cloreto de zinco, a formação de íons complexos como: ZnCl_3^- , ZnCl_4^{2-} e ZnCl_6^{3-} , mostrou que a DMA é um solvente dipolar, aprótico e sem capacidade de formação de pontes de hidrogênio com os ânions⁽¹⁸⁾.

A molécula de DMA pode apresentar dois isômeros rotacionais, como se observa na figura 1.

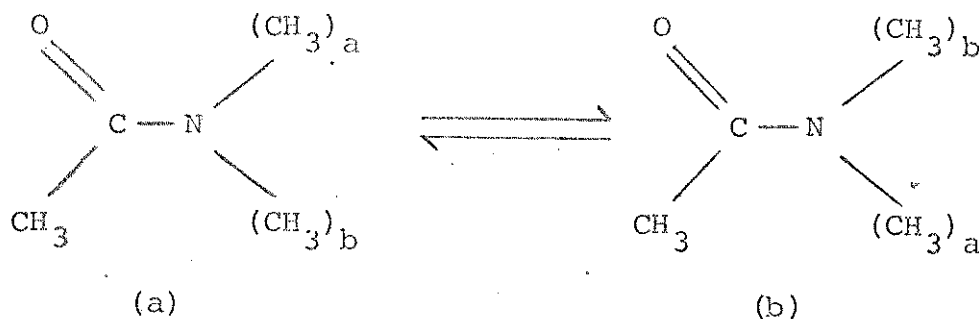


Figura 1 - Isômeros rotacionais da DMA

Os dois grupos CH_3 , quimicamente iguais, são magneticamente diferentes. Um grupo metila tem configuração cis em relação à ligação $\text{C}=\text{O}$, enquanto que o outro é cis

em relação à ligação C-CH₃. O arranjo diferente desses dois grupos origina uma diferença energética entre as estruturas (a) e (b), barreira rotacional. Gasparo e Kolodny⁽¹⁹⁾, revendo estudos sobre a DMA através de ressonância magnética nuclear, mencionam um valor de (60-70) kJ.mol⁻¹ para essa barreira.

Essa energia é da ordem de grandeza de kT , de modo que a 298K tanto a estrutura (a) como a (b) estão presentes.

A DMA tem sido utilizada como modelo de "ligação peptídica". Seu esqueleto é planar, como se observa na figura 2.

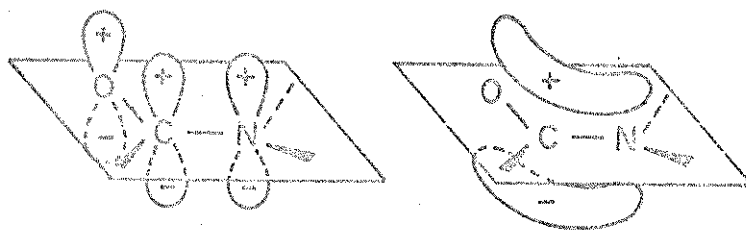


Figura 2 - Esqueleto da ligação peptídica na DMA

Essa planaridade da ligação possibilita a delocalização dos elétrons da carbonila e do par eletrônico do nitrogênio, e duas estruturas ressonantes explicam melhor a molécula de DMA.

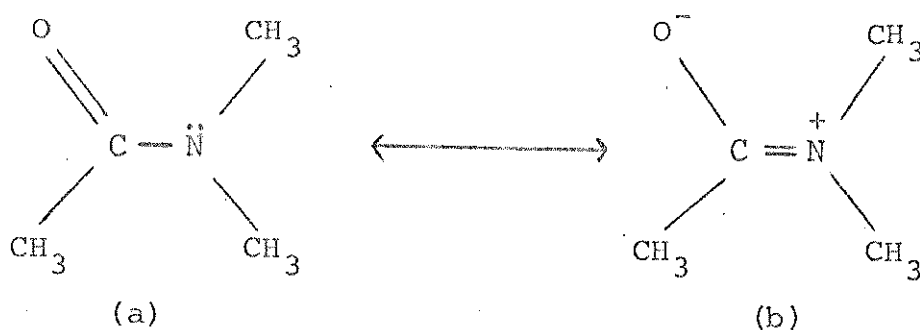


Figura 3 - Estruturas ressonantes da DMA

Observando-se essas estruturas, conclui-se que duas pontas de coordenação são possíveis: oxigênio e nitrogênio. De acordo com o conceito de ácidos e bases duros e moles⁽²⁰⁾, os ácidos mais duros deverão se coordenar preferencialmente ao oxigênio da carbonila, enquanto que os mais moles darão preferência ao nitrogênio. Um exemplo interessante disso, foi observado para certos compostos de ouro⁽²¹⁾.

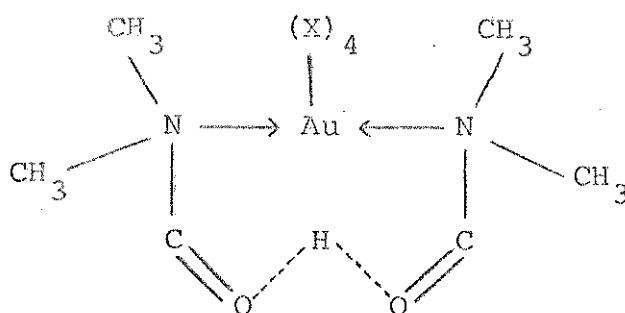


Figura 4 - Estrutura cristalina do $\text{H}[\text{Au}(\text{DMA})_4]$

O ouro (ácido mole) se coordenou ao nitrogênio (base mole), enquanto que o hidrogênio (ácido duro) se coordenou ao oxigênio (base dura). As coordenações, pelo nitrogênio⁽²¹⁾ ou pelo oxigênio^(11,13,22), podem ser encontradas na literatura.

A preparação de 26 adutos de metais, entre eles

os de zinco, cádmio e mercúrio-II com DMA, foi descrita por Bull e colaboradores⁽²²⁾. Neste trabalho, os adutos foram caracterizados estruturalmente por espectroscopia vibracional. A 1.655 cm^{-1} a DMA possui uma banda de absorção atribuída à vibração de estiramento da ligação C=O, somada à vibração de estriamento da ligação C-N⁽²³⁾.

A formação da ligação metal-oxigênio provoca um decréscimo na ordem da ligação C=O, enquanto que a coordenação pelo nitrogênio provoca uma diminuição na ordem dessa ligação^(22,23). Baseados nesses fatos, Bull e colaboradores⁽²²⁾ concluíram que a DMA se coordena aos metais do grupo IIB através do oxigênio da carbonila, conclusão esta, baseada somente nos espectros vibracionais dos adutos $M(\text{DMA})_n X_2$ (onde $M = \text{Zn}, \text{Cd}, \text{HgII}$; $X = \text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-$).

Por outro lado, Herceg e Fischer⁽²⁴⁾ determinaram a estrutura do aduto $\text{Zn}(\text{DMA})_2 \text{Cl}_2$ através de raio-X: a coordenação tetraédrica do átomo de zinco mostra dois vértices ocupados por átomos de cloro, e outros dois por moléculas de DMA, as quais se ligam ao zinco pelo oxigênio da carbonila

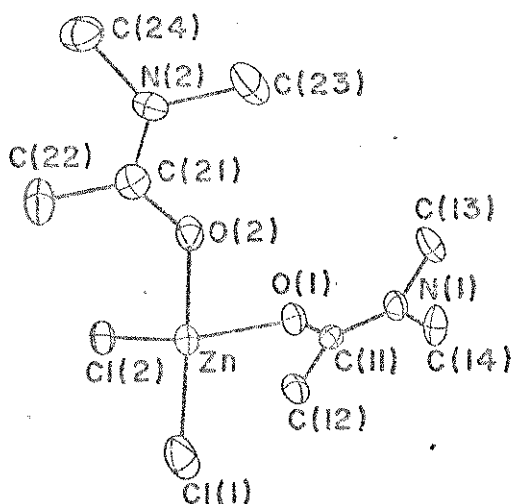


Figura 5 - Estrutura cristalina da molécula $\text{Zn}(\text{DMA})_2 \text{Cl}_2$

Tabela 1 - Comprimentos de ligação e ângulos de valência no aduto Zn(DMA)₂Cl₂

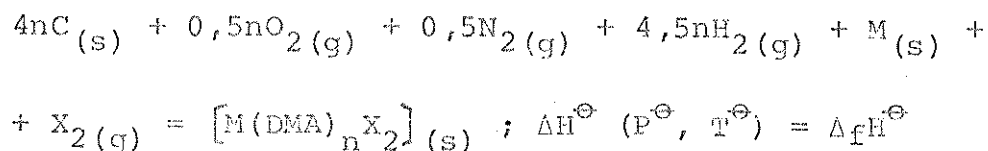
LIGAÇÃO	COMPRIMENTO x 10 ¹⁰ /m	LIGAÇÕES CONSIDERADAS	ÂNGULOS DE VALÊNCIA/GRAU
Zn-Cl(1)	2,209	Cl(1) - Zn - Cl(2)	115,7
Zn-Cl(2)	2,220	Cl(1) - Zn - O(1)	110,9
Zn-O(1)	1,964	Cl(1) - Zn - O(2)	109,7
Zn-O(2)	1,975	Cl(2) - Zn - O(1)	113,5
		Cl(2) - Zn - O(2)	113,8
O(1) - C(11)	1,253	O(1) - Zn - O(2)	90,5
C(11) - C(12)	1,516	O(1) - C(11) - C(12)	120,9
C(11) - N(1)	1,335	O(1) - C(11) - N(1)	119,7
N(1) - C(13)	1,455	C(12) - C(11) - N(1)	119,3
N(1) - C(14)	1,467	C(11) - N(1) - C(13)	119,8
		C(11) - N(1) - C(14)	123,0
O(2) - C(21)	1,258	C(13) - N(1) - C(14)	117,2
C(21) - C(22)	1,517	O(2) - C(21) - C(22)	119,8
C(21) - N(2)	1,319	O(2) - C(21) - N(2)	120,2
N(2) - C(23)	1,489	C(22) - C(21) - N(2)	120,0
N(2) - C(24)	1,464	C(21) - N(2) - C(23)	118,6
		C(21) - N(2) - C(24)	123,8
		C(23) - N(2) - C(24)	117,4

De acordo com Lindquist⁽¹⁾, a interação entre moléculas doadora e receptora leva à formação de uma molécula de aduto, a qual exibe um aumento de coordenação e um ganho de energia.

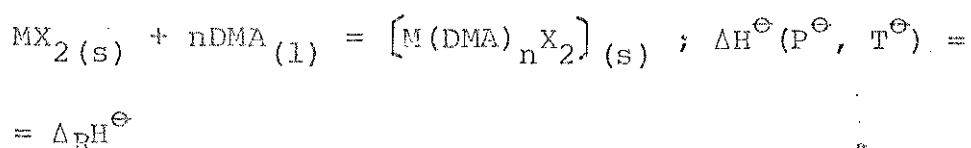
Adutos entre haletos da família IIB (zinco, cádmio, mercúrio-II) com moléculas doadoras estão sendo estudados neste laboratório^{25,26,27)}, com o intuito de caracterizá-los energeticamente.

Dentro desta linha, adutos entre DMA e haletos de zinco, cádmio e mercúrio-II, tiveram alguns parâmetros termoquímicos determinados, os quais passam a ser brevemente apresentados: (para maiores detalhes, ver Capítulo III, "Resultados").

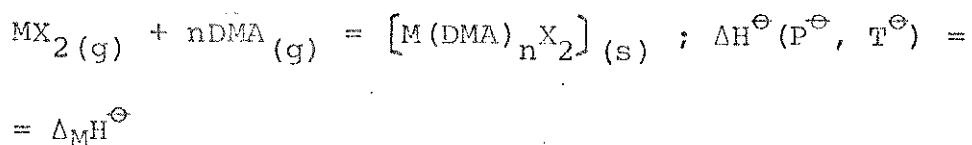
- Entalpia padrão de formação do aduto ($\Delta_f H^\ominus$).



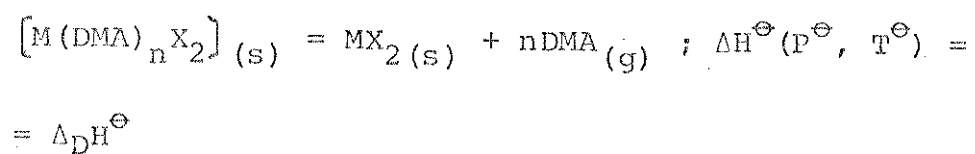
- Entalpia padrão da reação "ácido-base" ($\Delta_R H^\ominus$)



- Entalpia reticular do aduto ($\Delta_M H^\ominus$)



- Entalpia de decomposição ($\Delta_D H^\ominus$)



Foram realizados outros estudos, visando-se não só a comparação com a literatura, como também para se tirar algumas conclusões a respeito da existência destes adutos no estado gasoso.

II. PARTE EXPERIMENTAL

A) Preparação e Purificação das Substâncias

1. Reagentes

1.1 Purificação da N,N -dimetilacetamida (DMA)

A purificação da N,N -dimetilacetamida foi feita de acordo com Schmulbach e Drago⁽²⁸⁾, com modificações. Por cerca de 48 horas DMA (Merck) foi agitada com CaO, recentemente calcinado a 900°C, sendo em seguida efetuado um refluxo, também com CaO, por uma hora. A DMA foi então destilada a pressão reduzida (≈ 15 mmHg) e a fração coletada no intervalo de (110-111)°C.

1.2 Preparação do Cloreto de Zinco

Reagiu-se zinco metálico com ácido clorídrico gasoso em éter (anidro) de acordo com Hamilton e Butler⁽²⁹⁾. Antes que todo o zinco houvesse reagido, filtrou-se a solução etérea de ZnCl₂ em placa porosa e atmosfera de nitrogênio. O filtrado foi evaporado a vácuo, inicialmente à temperatura ambiente, e logo a seguir a 150°C.

1.3 Purificação do Cloreto de Cádmio

O cloreto de cádmio foi purificado de acordo com Christov⁽³⁰⁾. Cerca de 12 g de CdCl₂ · 2 1/2H₂O (Merck) foram tratadas com 80 ml de cloreto de acetila, à temperatura ambiente. A mistura foi mantida em agitação constante

pelo tempo de 12 horas. O excesso de cloreto de acetila foi removido por filtração a vácuo, em placa porosa e atmosfera de nitrogênio. O cloreto de cádmio foi seco em linha de vácuo por 10 horas.

1.4 Preparação do Brometo de Zinco

Certa quantidade de carbonato de zinco (Carlo Erba) foi tratada com ácido bromídrico (J.T. Baker), até se obter um pH levemente ácido (5 a 6). O produto obtido foi previamente seco em banho-maria, e logo a seguir em linha de vácuo⁽²⁶⁾.

1.5 Preparação do Brometo de Cádmio

Foi preparado da mesma forma que o seu análogo de zinco, fazendo-se reagir carbonato de cádmio (Carlo Erba) com ácido bromídrico (J.T. Baker).

1.6 Outros Reagentes

Os demais reagentes foram utilizados sem prévia purificação: cloreto de mercúrio-II (Merck), brometo de mercúrio-II (Fisher), iodeto de mercúrio-II (Fisher), iodeto de cádmio (Carlo Erba) e iodeto de zinco (Carlo Erba).

Para todos os sais foram feitas análises dos correspondentes metais, utilizando-se titulações com EDTA, de acordo com Flaschka⁽³¹⁾. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 - Análise Química dos Sais

COMPOSTO	% EM MASSA DE METAL, CALCULADO	% EM MASSA DE METAL, ENCONTRADO
ZnCl ₂	47,97	47,33
ZnBr ₂	29,02	29,02
ZnI ₂	20,48	20,62
CdCl ₂	61,32	61,53
CdBr ₂	41,29	41,00
CdI ₂	30,69	30,74
HgCl ₂	73,88	73,60
HgBr ₂	55,66	55,90
HgI ₂	44,14	43,60

2. Preparação dos Adutos entre MX₂ e DMA

Os adutos, de uma maneira geral, foram preparados dissolvendo-se o correspondente haleto metálico em solvente adequado, ou no próprio ligante. Foi utilizado sempre um excesso de ligante, conforme proposto por Bull, Madan e Willis⁽²²⁾. As preparações são descritas com certos detalhes, uma vez que os mesmos não existem nos trabalhos citados⁽²²⁾.

2.1 Zn(DMA)₂-Cl₂ e Zn(DMA)₂-Br₂

Cerca de 2 g do correspondente haleto foram dissolvidas em éter etílico anidro. A solução resultante foi colocada em banho de gelo e água, e com agitação constante, foi adicionada quantidade suficiente de DMA. Observou-se

a formação de um precipitado branco, o qual não se dissolvia em excesso de ligante. A solução sobrenadante foi retirada por filtração em placa porosa e atmosfera de nitrogênio seco. O sólido obtido foi seco em linha de vácuo por cerca de 12 horas.

2.2 $\underline{\text{Zn(DMA)}_2\text{-I}_2}$

A obtenção desse aduto, através do método utilizado para os correspondentes cloreto e brometo de zinco, sempre levou à formação de uma solução amarelada, cor esta atribuída ao aparecimento de I_2 em solução. A preparação do aduto foi então modificada. ZnI_2 foi dissolvido em excesso de ligante e a solução obtida foi evaporada em linha de vácuo à temperatura ambiente, e o precipitado obtido seco também em linha de vácuo por 36 horas.

2.3 $\underline{\text{Cd(DMA) Cl}_2, \text{Cd(DMA) Br}_2, \text{Cd(DMA)}_2\text{-I}_2}$

Encontrou-se grande dificuldade em dissolver os haletos de cádmio em um solvente apropriado para a síntese.

Por esse fato, a preparação dos adutos de cádmio foi feita dissolvendo-se o haleto metálico em excesso de ligante. O excesso de ligante foi retirado por evaporação a vácuo e o precipitado obtido lavado com três porções de éter etílico anidro. Após a remoção do éter etílico por filtração em placa porosa e atmosfera de nitrogênio seco, o aduto foi seco em linha de vácuo por 36 horas. O aduto de iodeto de cádmio não tem sua preparação descrita na literatura.

2.4 Hg(DMA)Cl_2 , Hg(DMA)Br_2

O mesmo método utilizado na preparação dos adutos de ZnCl_2 e ZnBr_2 , foi utilizado para os compostos de mercúrio. Na preparação de Hg(DMA)Cl_2 houve a formação de um precipitado branco quando da adição de ligante, a qual não se observou para o composto Hg(DMA)Br_2 . No primeiro caso, o excesso de ligante e o solvente foram eliminados por filtração em placa porosa, seguida de evaporação a vácuo. No segundo caso, ligante em excesso e solvente foram retirados por evaporação a vácuo. Os adutos foram secos em linha de vácuo por 24 horas.

2.5 $\text{Hg(DMA)}_n\text{I}_2$

Seguindo-se os métodos gerais da preparação dos adutos descritos anteriormente (2.1 - 2.4), tentou-se preparar o aduto correspondente ao iodeto de mercúrio-II. Todas as seguintes tentativas levaram a resultados negativos.

a) dissolução de HgI_2 em solvente + ligante, seguido de evaporação em linha de vácuo.

b) dissolução de HgI_2 em solvente + ligante, esfriamento em geladeira.

c) dissolução de HgI_2 no ligante + solvente, seguido de evaporação em linha de vácuo.

d) dissolução de HgI_2 no ligante, seguido de evaporação em linha de vácuo.

Não foram feitas tentativas em temperaturas elevadas.

A Tabela 3 apresenta os resultados da análise elementar para todos os adutos preparados, a qual foi feita por titulação complexométrica com EDTA, como descrita por Flaschka⁽³¹⁾. Devido à baixa dissolução e dissociação, os adutos de mercúrio-II foram previamente dissolvidos em ácido nítrico concentrado (a quente), e a solução resultante neutralizada com carbonato de sódio. Os haletos foram determinados por titulação potenciométrica com nitrato de prata, na presença de eletrodo de prata / cloreto de prata, de acordo com Zigerling⁽³²⁾. Os haletos dos compostos de mercúrio-II não puderam ser analisados como descrito anteriormente, mas sim pelo método sugerido por Godinho⁽³³⁾: a amostra de aduto $[\text{Hg}(\text{DMA})\text{X}_2]$, que não se dissolvia e não dissociava em água, foi colocada em contato com raspas de zinco metálico e agitada até a completa dissolução. A mistura foi filtrada, e o filtrado foi titulado potenciometricamente com solução de AgNO_3 , conforme Zigerling⁽³²⁾.

Tabela 3 - Análise Elementar dos Adutos

ADUTO	% DE METAL/m		% DE HALETOS/m	
	CALCULADA	ENCONTRADA	CALCULADA	ENCONTRADA
Zn(DMA) ₂ Cl ₂	21,05	21,14	22,83	22,13
Zn(DMA) ₂ Br ₂	16,37	16,97	40,01	39,51
Zn(DMA) ₂ I ₂	13,25	13,60	51,43	51,43
Cd(DMA) Cl ₂	41,56	41,03	26,22	26,24
Cd(DMA) Br ₂	31,28	30,95	44,47	44,11
Cd(DMA) ₂ I ₂	20,80	21,20	46,96	47,20
Hg(DMA) Cl ₂	55,93	55,42	19,77	19,15
Hg(DMA) Br ₂	44,82	44,58	35,71	34,95

B) Caracterização dos Adutos

Vários métodos físicos foram utilizados no estudo destes adutos, os quais passam a ser discutidos. Em alguns casos, além dos dados obtidos, também foram colocados os dados existentes na literatura.

1. Ponto de Fusão

Os "pontos de fusão" foram obtidos fazendo-se uso de tubos capilares. A Tabela 4 apresenta os "pontos de fusão" obtidos, bem como aqueles citados na literatura (22).

Tabela 4 - Pontos de Fusão para os Adutos

ADUTO	PONTO DE FUSÃO (DECOMPOSIÇÃO) / °C	
	LITERATURA (22)	OBTIDOS
Zn (DMA) ₂ Cl ₂	(119-120)	(119-120)
Zn (DMA) ₂ Br ₂	(105-107)	(103-105)
Zn (DMA) ₂ I ₂	(112-114)	(112-113)
Cd (DMA) Cl ₂	decompõe	(80-82)
Cd (DMA) Br ₂	decompõe	(144-146)
Cd (DMA) ₂ I ₂	não há na literatura	(69-70)
Hg (DMA) Cl ₂	(95-97)	(93-95)
Hg (DMA) Br ₂	(82-84)	(81-83)

Com respeito a essas determinações, algumas observações podem ser feitas:

- Os adutos de zinco (cloreto, brometo e iodeto) a-

presentam o "ponto de fusão" coincidente com o início da decomposição.

- Os adutos de cádmio, com excessão do iodeto, não possuem "ponto de fusão" observável diretamente ou no microscópio com luz polarizada, muito embora possuam um ponto de decomposição, indicado pela termogravimetria. O aduto $\text{Cd}(\text{DMA})_2 \text{I}_2$ possui um "ponto de fusão", não registrado na literatura, coincidente com o início da decomposição.

- Para os adutos de mercúrio, a análise se torna um pouco complicada. Observa-se um "ponto de fusão" definido para os seus adutos, embora a análise termogravimétrica não ofereça subsídios para se determinar se a saída do ligante é simultânea com a sublimação do sal, ou se ambas ocorrem individualmente.

Com todos os adutos, quando se repete o processo de fusão com a amostra já previamente aquecida, não se consegue reprodução dos resultados. Isso pode indicar que nenhum dos adutos apresenta realmente um "ponto de fusão" e sim, um ponto de decomposição.

2. Análise Termogravimétrica

As análises termogravimétricas foram realizadas, utilizando-se uma termobalança Perkin-Elmer modelo TGS-1. Utilizou-se sempre velocidade de aquecimento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$. e um fluxo de nitrogênio seco.

A faixa de aquecimento variou da temperatura ambiente (20°C), até ao ponto em que 100% da massa foi "per-

dida". Para os compostos de zinco e cádmio, esse ponto ficou um pouco além daquele observado para os compostos de mercúrio.

Desses resultados obteve-se algumas avaliações semi-quantitativas, bem como informações sobre a estabilidade e a decomposição térmica dos adutos. Para um melhor esclarecimento, os resultados são apresentados sob três formas diferentes: uma Tabela (5), os termogramas (Figuras 6, 7, 8) e uma descrição geral para cada metal (2.1, 2.2, 2.3).

2.1 Adutos de Zinco

As curvas termogravimétricas desses adutos apresentam formas muito semelhantes, e as perdas de massa ocorrem em três etapas bem definidas. A primeira etapa, correspondente à saída das duas moléculas de ligante, apresenta uma faixa muito larga de temperatura, caracterizando a saída lenta das moléculas de ligante. A segunda etapa, que corresponde à saída da molécula do haleto (MX_2), praticamente se confunde com a terceira etapa, a qual foi atribuída também à saída de MX_2 . Para o aduto $Zn(DMA)_2 Cl_2$, no entanto, após a segunda etapa há a permanência de um resíduo, estimado em $\approx 14\%$. Resíduo também observado na curva termogravimétrica de $ZnCl_2$ puro, e que não foi identificado.

Tabela 5 - Resultados das Análises Termogravimétricas para os Adutos de Zinco, Cádmiio e Mercúrio-II

ADUTO	FRAGMENTO	PERDA DE MASSA/%		FAIXA DE TEMPERATURA/°C
		CALCULADA	OBSERVADA	
Zn(DMA) ₂ Cl ₂	DMA	56,11	58,0	(113-391)
	ZnCl ₂	43,89	24,6	(391-434)
	restou	10,8	14,0	(434-850)
Zn(DMA) ₂ Br ₂	DMA	43,62	43,5	(101-365)
	ZnBr ₂	56,37	45,7	(365-408)
			10,9	(408-550)
Zn(DMA) ₂ I ₂	DMA	35,31	32,3	(115-235)
	ZnI ₂	64,69	61,0	(249-391)
			4,8	(391-478)
Cd(DMA)Cl ₂	DMA	32,22	32,4	(81-202)
	CdCl ₂	67,78	55,2	(515-578)
			8,9	(578-873)
Cd(DMA)Br ₂	DMA	24,24	26,1	(145-170)
	CdBr ₂	75,76	65,7	(473-529)
			12,1	(529-710)
Cd(DMA)I ₂	DMA	32,22	17,3	(65-115)
			18,3	(115-385)
	CdI ₂	67,78	55,8	(385-424)
			5,3	(424-492)
Hg(DMA)Cl ₂	DMA	24,30	23,5	(60-117)
	HgCl ₂	75,70	62,4	(156-179)
			4,0	(179-322)
Hg(DMA)Br ₂	DMA	19,46	19,9	(60-104)
	HgBr ₂	80,53	70,9	(157-189)
			3,4	(189-313)

Figura 6 - Espectros Termogravimétricos dos Adutos de Zinco

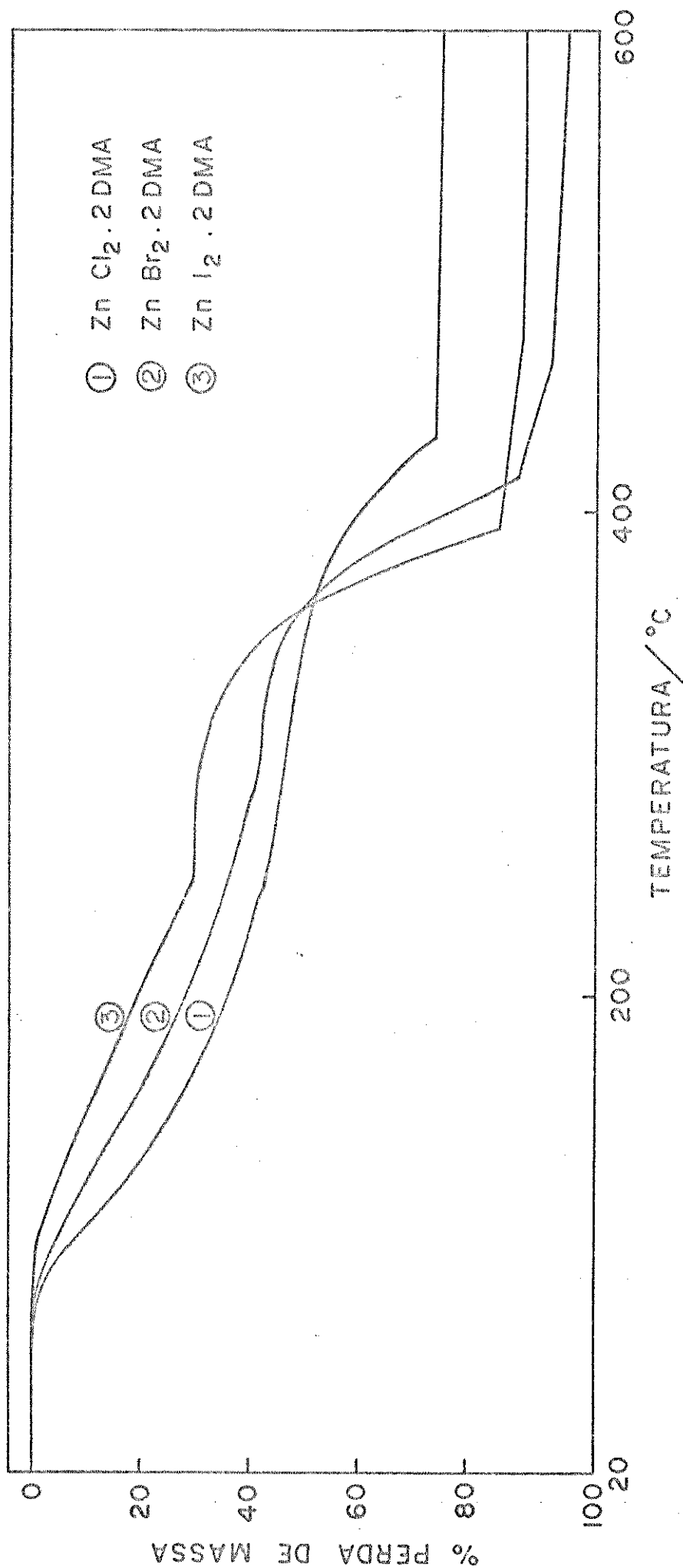


Figura 7 - Espectros Termogravimétricos dos Adutos de Cádmiio

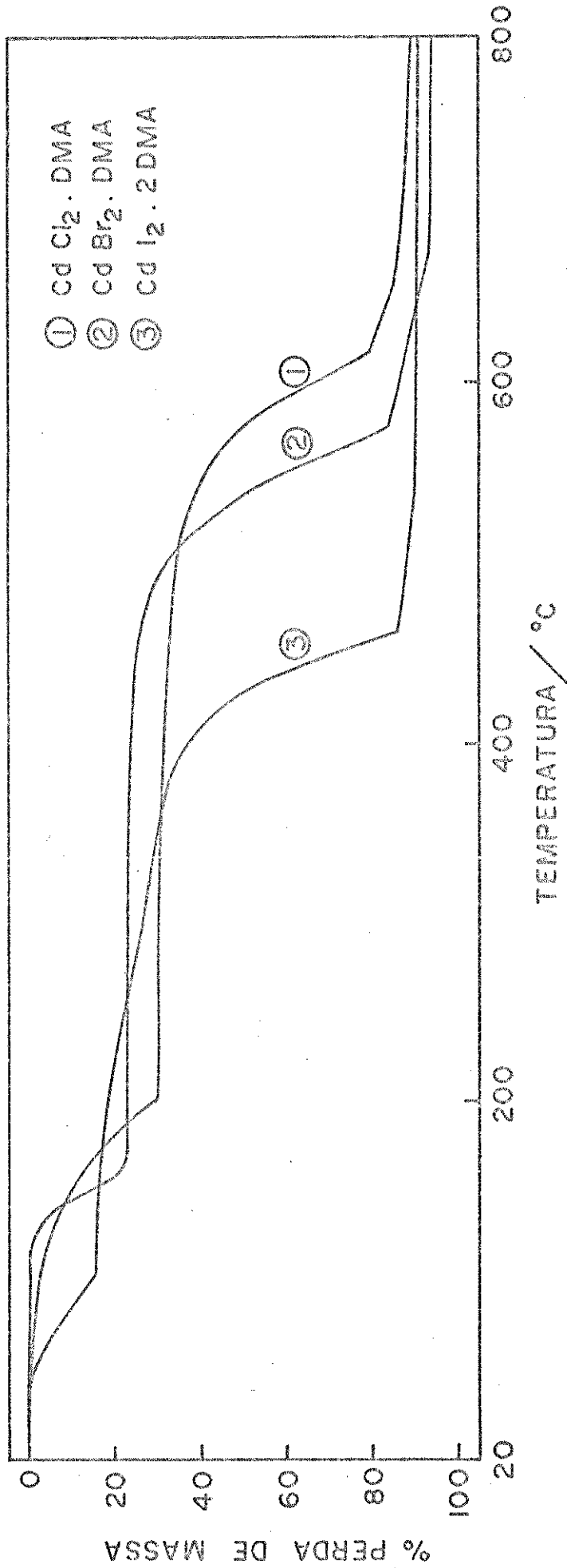
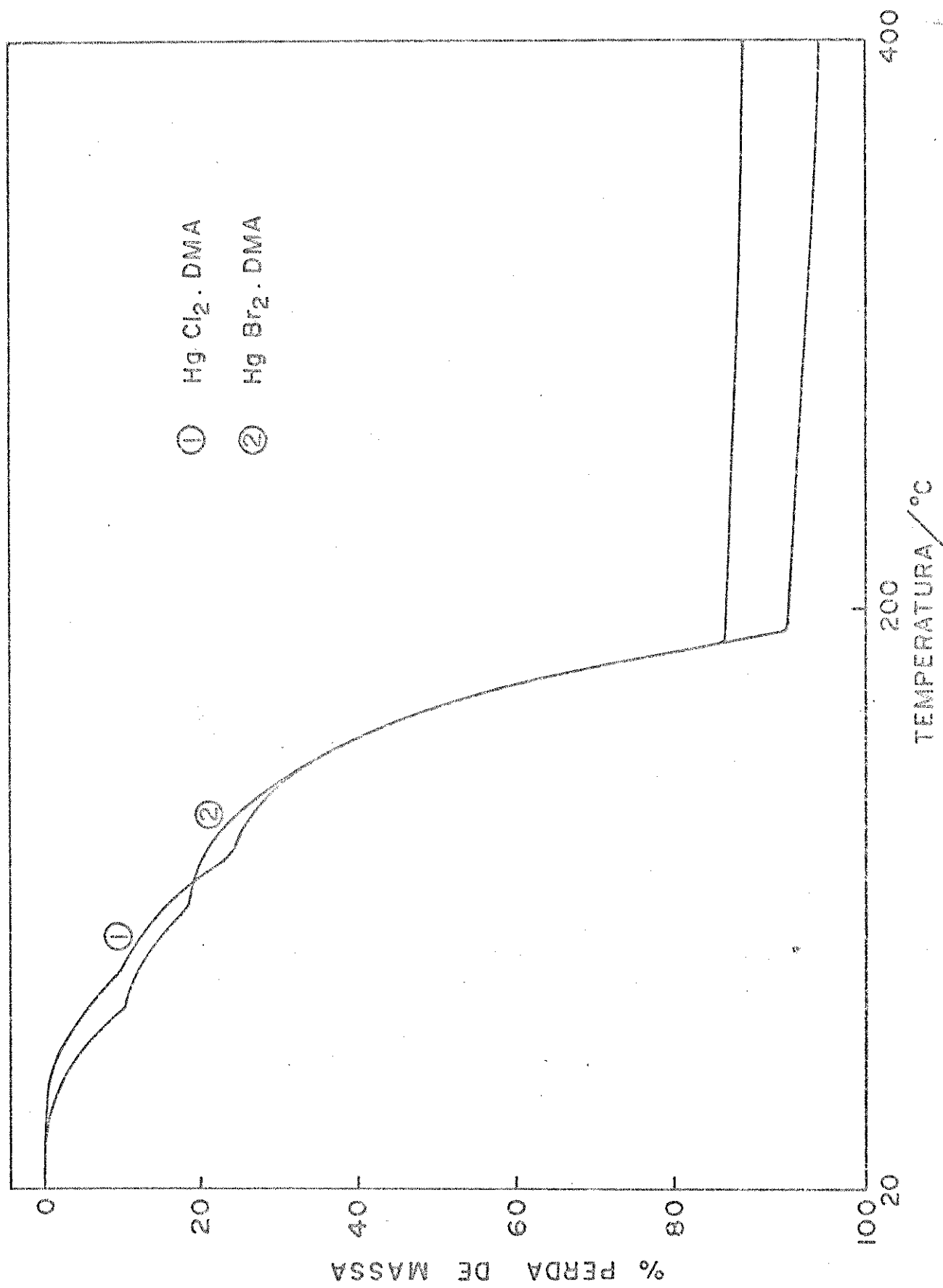


Figura 8 - Espectros Termogravimétricos dos
Adutos de Mercúrio



2.2 Adutos de Cádmi

Para os adutos de cádmio, os termogramas apresentam formas semelhantes. Três etapas caracterizam as perdas de massa, em função da temperatura, para os adutos de CdCl_2 e CdBr_2 . Para o aduto de CdI_2 , a presença de um segundo ligante provoca o aparecimento de outra etapa na decomposição. Na primeira etapa todos os adutos perdem uma molécula de ligante, como pode ser visto pelos termogramas. A segunda etapa é caracterizada pela saída da molécula de haleto (CdX_2), com exceção do aduto $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{I}_2$ onde, nessa mesma etapa, observa-se uma saída lenta do segundo ligante. A terceira etapa para os adutos de CdCl_2 e CdBr_2 , bem como a terceira e quarta etapas do aduto de CdI_2 , correspondem à saída da molécula de haleto (CdX_2). A perda do segundo ligante, no aduto $\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{I}_2$, é lenta e pouco perceptível. Essa perda só se faz notar, pelo fato de que o patamar obtido para os outros adutos, após a primeira etapa de decomposição, não é observado para esse aduto.

2.3 Adutos de Mercúrio(II)

Quando se observa os termogramas dos adutos de mercúrio (Figura 8), quase não se percebe diferenças entre eles. Nos dois casos observa-se três etapas de perda de massa, as quais são praticamente inseparáveis. No entanto, é possível atribuir a primeira etapa à saída da molécula de ligante. Os valores obtidos, considerando-se esse fato, são bem coincidentes com aqueles calculados teoricamente,

como se observa pela Tabela 5.

A segunda e terceira etapas são atribuídas à sublimação dos sais de mercúrio (HgX_2), onde ($X = \text{Cl}^-$, Br^-).

3. Espectro Vibracional da DMA e dos Adutos

Os espectros vibracionais foram obtidos no espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 337, utilizando-se celas com janelas de KBr. Para o ligante fêz-se uso de filme, enquanto que para os adutos utilizou-se uma suspensão do mesmo em "Fluorolube" na faixa de 400 a 1.300 cm^{-1} , ou em "Nujol" na faixa de 1.300 a 400 cm^{-1} . A calibração do papel foi feita utilizando-se as linhas $1.601,8$ e $1.028,3 \text{ cm}^{-1}$ do poliestireno.

A atribuição de bandas para a molécula de DMA, baseada em análise de coordenadas normais, foi feita por Durgaprasad e colaboradores⁽²³⁾. A formação de aduto causa alterações no sistema eletrônico do ligante, que podem modificar seu espectro vibracional, de acordo com Person⁽³⁴⁾. Baseando-se nesse fato, Bull e colaboradores⁽²²⁾ atribuíram o abaixamento da frequência de estiramento da carbonila da DMA, nos complexos do tipo $\text{M}(\text{DMA})_n\text{X}_2$, à formação de ligação entre o metal e o oxigênio da carbonila.

Por esse fato, a análise feita aqui se preocupou em estabelecer se realmente houve a complexação e se ela se deu pelo oxigênio. Não houve preocupação em se caracterizar os adutos estruturalmente, o que já havia sido feito⁽²²⁾, mas sim, comprovar que os resultados da literatura coincidiam com os obtidos nesse caso.

A Tabela 6 apresenta os resultados obtidos, bem como aqueles encontrados na literatura. Nos casos onde houve desdobramento da banda de estiramento C=O, utilizou-se o método do valor médio, como visto em Cotton e colaboradores (35).

Os dados obtidos coincidem com os da literatura (22), mostrando que realmente se obteve a complexação entre os sais e o ligante, e que ela se deu pelo oxigênio da carbonila.

Tabela 6 - Frequência de Estiramento da Ligação C=O da Molécula de DMA Livre e nos Adutos

COMPOSTO	ν/cm^{-1} LITERATURA (22)	ν/cm^{-1} OBSERVADO	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ LITERATURA (22)	$\Delta\nu/\text{cm}^{-1}$ OBSERVADO
DMA	1662	1655	-	-
Zn (DMA) ₂ Cl ₂	1611	1601	51	54
Zn (DMA) ₂ Br ₂	1609	1605	53	50
Zn (DMA) ₂ I ₂	1605	1614	57	41
Cd (DMA)Cl ₂	1615	1612	47	43
Cd (DMA)Br ₂	1612	1623	50	32
Cd (DMA) ₂ I ₂	-	1612	-	43
Hg (DMA)Cl ₂	1615	1600	47	55
Hg (DMA)Br ₂	1612	1611	50	44

4. Espectrometria de Massa

O espectro de massa do ligante e dos adutos foram obtidos no espectrógrafo Finnigan 1015 S/L. Dois espectros de massa foram obtidos para cada aduto: um a 20°C

acima do "ponto de fusão", e outro a 20°C abaixo do "ponto de fusão", com o intuito de se comprovar a existência ou não dos adutos, fora do estado sólido.

Em nenhum dos casos foi observado pico molecular do aduto, reforçando ainda mais a hipótese de que os adutos, muito provavelmente, não existem fora do estado sólido. As fragmentações do ligante e do haleto metálico, ocorrem independentemente uma da outra em todos os casos.

Os resultados obtidos são listados a seguir, indicando-se a temperatura utilizada, a massa e o correspondente fragmento.

DMA (40°C): 43 (CH₃CO); 44 (CH₃NCH₃); 57 (CH₃CON);
72 (CH₃CONCH₃); 87 (CH₃CON(CH₃)₂).

Zn(DMA)₂Cl₂ (100°C e 140°C): 42 (CH₂CO); 43 (CH₃CO);
44 (CH₃NCH₃); 45 (CH₃NHCH₃); 72 (CH₃CONCH₃);
87 (CH₃CON(CH₃)₂).

Zn(DMA)₂Br₂ (85°C e 125°C); Zn(DMA)₂I₂ (90°C); Cd(DMA)
Cl₂ (60°C e 100°C); Cd(DMA)Br₂ (130°C); Cd(DMA)₂I₂ (50°C
e 90°C): todos semelhantes ao aduto de cloreto de zinco.

Zn(DMA)₂I₂ (130°C): semelhante ao aduto de ZnCl₂, e
mais: 57 (CH₃CON); 127 e 128 (I); 191, 193,
195 (ZnI); 318, 320, 322 (ZnI₂).

Cd(DMA)Br₂ (160°C): 42 (CH₂CO); 43 (CH₃CO); 44 (CH₃NCH₃);
45 (CH₃NHCH₃); 57 (CH₃CON); 72 (CH₃CONCH₃);
79-81 (Br); 87 (CH₃CON(CH₃)₂); 112 (Cd);
191-193 (CdBr); 270-274 (CdBr₂).

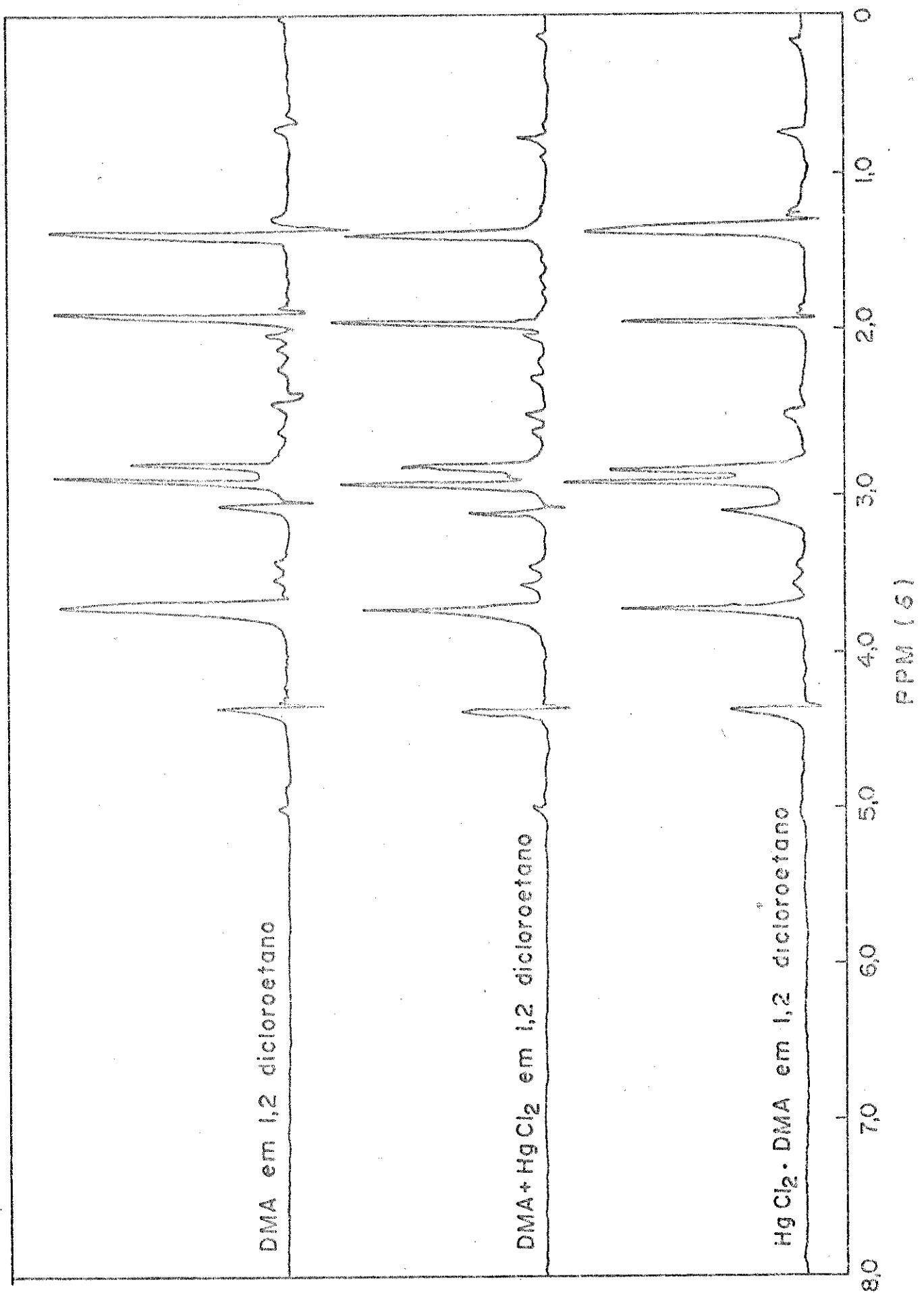
Hg(DMA)Cl₂ (75°C e 115°C): 44 (CH₃NCH₃); 72 (CH₃CONCH₃);
87 (CH₃CON(CH₃)₂); 199, 200, 201 e 202
 (Hg); 233-237 (HgCl); 268-274 (HgCl₂).

Hg(DMA)Br₂ (60°C e 100°C): 79-81 (Br); 158-162 (Br₂);
198-202 (Hg); 278-283 (HgBr); 356-362 (HgBr₂).

5. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear

Para esse tipo de análise utilizou-se um Espectrômetro Varian, modelo T-60. Foram realizados três espectros: solução de DMA em 1,2 dicloroetano, solução de DMA + HgCl₂ (proporção 1:1 em moles) em 1,2 dicloroetano, solução de Hg(DMA)₂Cl₂ em 1,2 dicloroetano. Os espectros foram calibrados com ciclo-hexano (pico de ressonância em 1,42ppm) (36). Os resultados obtidos estão de acordo com os da literatura (19).

Pode-se concluir que o aduto não existe em solução, já que os 3 picos da DMA (2,0; 2,87; 2,95ppm) não se modificaram quando em presença de HgCl₂. Outra observação importante, é a de que a dissolução do aduto e a dissolução dos componentes individuais, DMA e HgCl₂, levam ao mesmo produto, eliminando a possibilidade de que fatores cinéticos possam influir nas determinações termoquímicas. A Figura 09 ilustra os resultados obtidos.

Figura 9 - Espectros de RMN para o Aduto $\text{Hg}(\text{DMA})\text{Cl}_2$ 

C) Determinações Calorimétricas dos Adutos

As medidas do efeito térmico, relacionado com a dissolução de substâncias em solventes apropriados, foram realizadas no sistema calorimétrico de precisão "LKB-8700-1". Com essas medidas, foi possível avaliar a entalpia padrão de reação "ácido base" e, conseqüentemente, outros parâmetros termoquímicos.

1. Sistema Calorimétrico de Precisão "LKB-8700-1"

A Figura 10 mostra o sistema calorimétrico "LKB-8700-1", sob forma de diagrama de blocos.

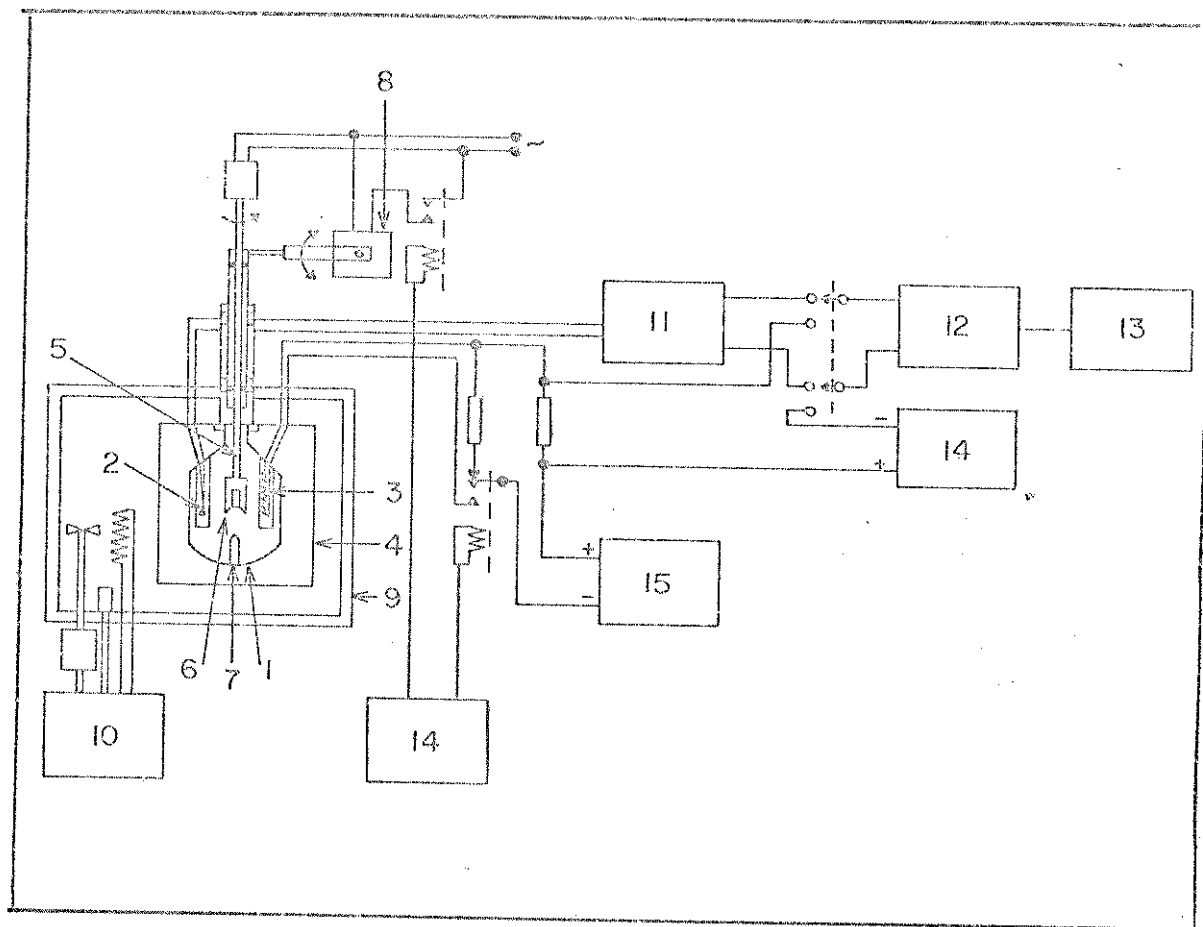


Figura 10 - Sistema Calorimétrico de Precisão "LKB-8700-1"

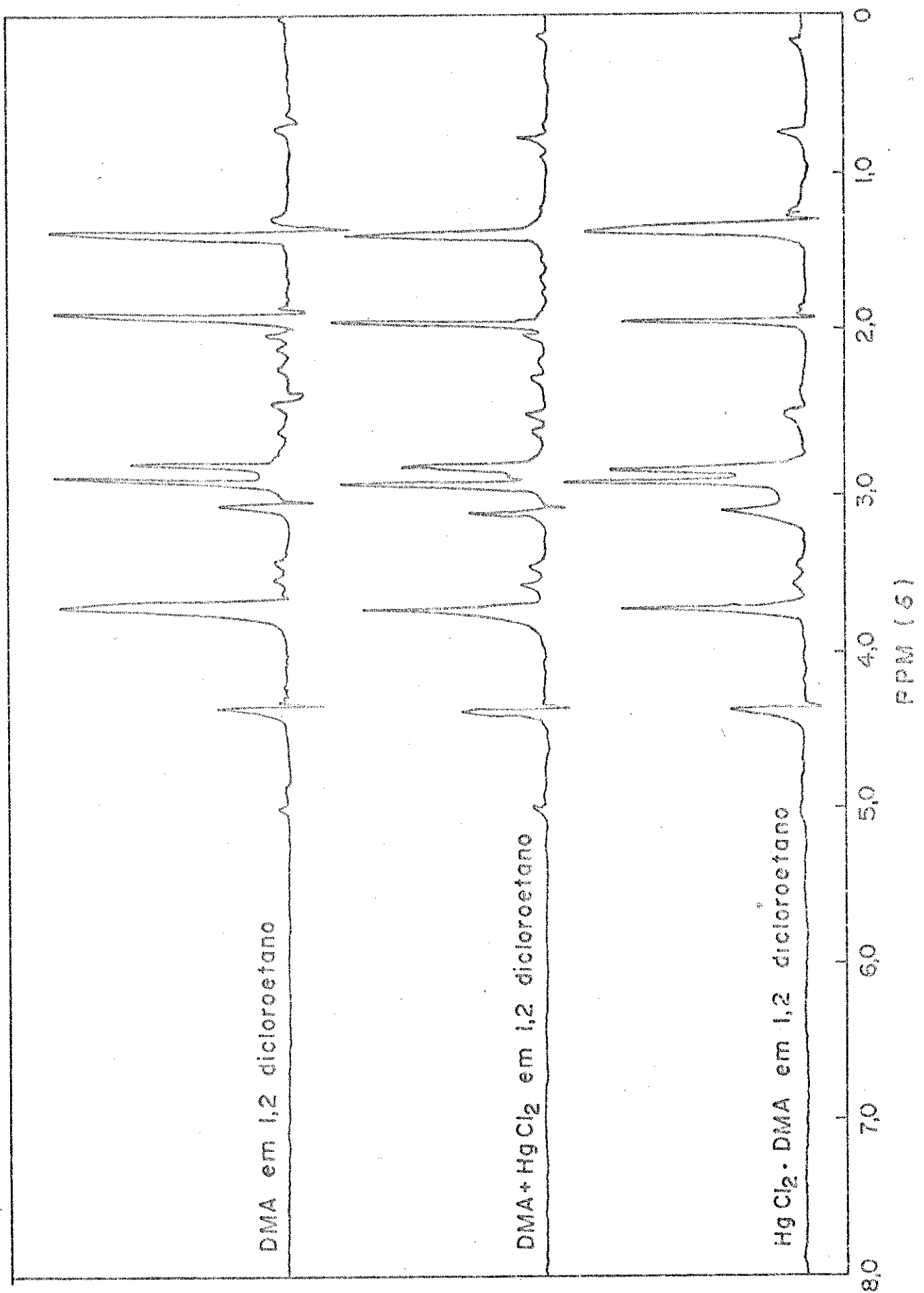
Hg(DMA)Cl₂ (75°C e 115°C): 44 (CH₃NCH₃); 72 (CH₃CONCH₃);
87 (CH₃CON(CH₃)₂); 199, 200, 201 e 202
 (Hg); 233-237 (HgCl); 268-274 (HgCl₂).

Hg(DMA)Br₂ (60°C e 100°C): 79-81 (Br); 158-162 (Br₂);
198-202 (Hg); 278-283 (HgBr); 356-362 (HgBr₂).

5. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear

Para esse tipo de análise utilizou-se um Espectrômetro Varian, modelo T-60. Foram realizados três espectros: solução de DMA em 1,2 dicloroetano, solução de DMA + HgCl₂ (proporção 1:1 em moles) em 1,2 dicloroetano, solução de Hg(DMA)₂Cl₂ em 1,2 dicloroetano. Os espectros foram calibrados com ciclo-hexano (pico de ressonância em 1,42ppm) ⁽³⁶⁾. Os resultados obtidos estão de acordo com os da literatura ⁽¹⁹⁾.

Pode-se concluir que o aduto não existe em solução, já que os 3 picos da DMA (2,0; 2,87; 2,95ppm) não se modificaram quando em presença de HgCl₂. Outra observação importante, é a de que a dissolução do aduto e a dissolução dos componentes individuais, DMA e HgCl₂, levam ao mesmo produto, eliminando a possibilidade de que fatores cinéticos possam influir nas determinações termoquímicas. A Figura 09 ilustra os resultados obtidos.

Figura 9 - Espectros de RMN para o Aduto $\text{Hg}(\text{DMA})\text{Cl}_2$ 

C) Determinações Calorimétricas dos Adutos

As medidas do efeito térmico, relacionado com a dissolução de substâncias em solventes apropriados, foram realizadas no sistema calorimétrico de precisão "LKB-8700-1". Com essas medidas, foi possível avaliar a entalpia padrão de reação "ácido base" e, conseqüentemente, outros parâmetros termoquímicos.

1. Sistema Calorimétrico de Precisão "LKB-8700-1"

A Figura 10 mostra o sistema calorimétrico "LKB-8700-1", sob forma de diagrama de blocos.

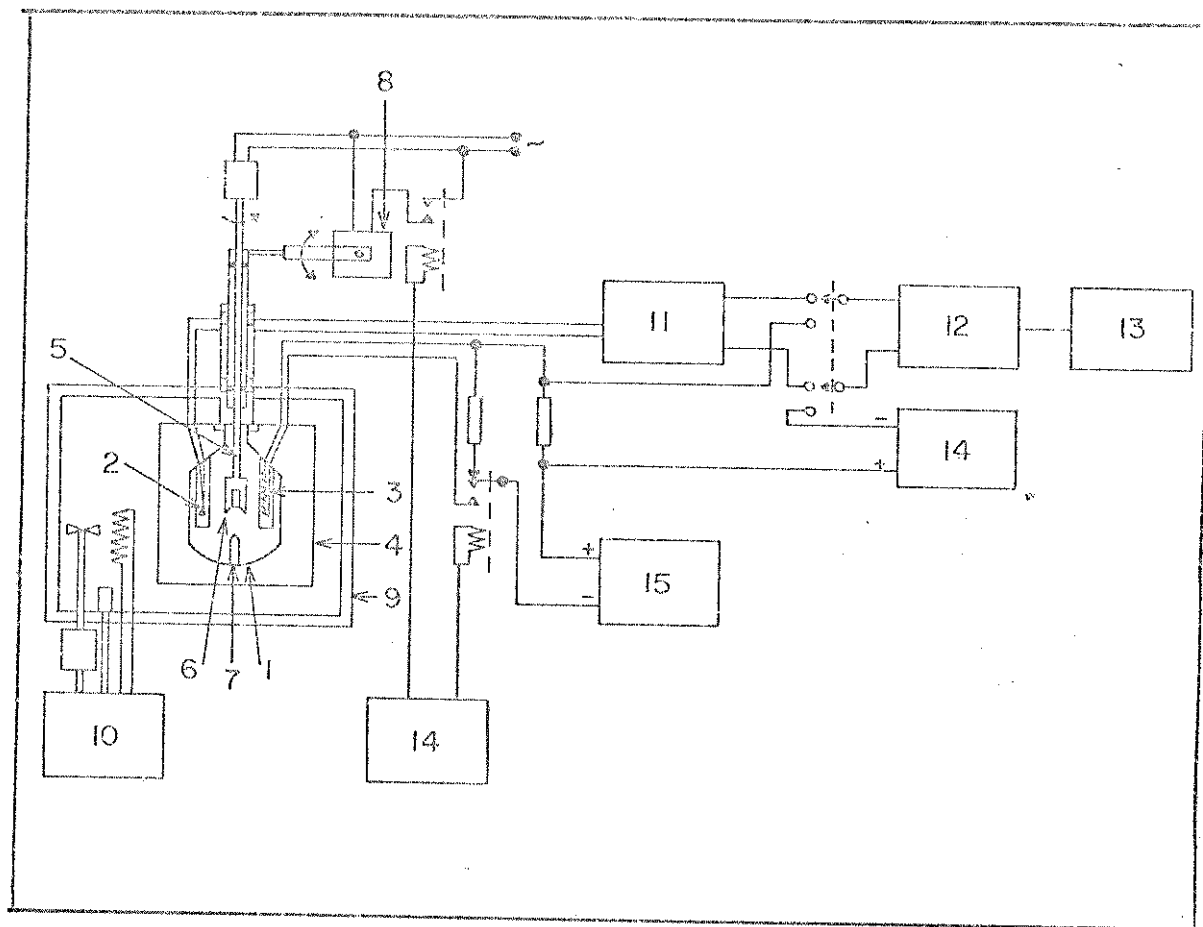


Figura 10 - Sistema Calorimétrico de Precisão "LKB-8700-1"

O vaso calorimétrico 1 (vidro de borosilicato) , contendo um termistor 2 e uma resistência de aquecimento de 50Ω 3, é ligado ao calorímetro pela conexão com o cilindro de bronze 4. Esse vaso com capacidade para 100ml possui ainda, no seu interior, um agitador de ouro 5, cujas hélices 6 permitem o encaixe da ampola que contém a substância a ser dissolvida. Quando o equilíbrio térmico do sistema é estabelecido, a dissolução pode ser efetuada: um dispositivo especial 8 abaixa o agitador, pressionando a ampola contra um "dedo" de safira 7.

O cilindro de bronze cromado 4 fica mergulhado no termostato contendo água 9, cuja temperatura pode ser mantida constante a $0,001^{\circ}\text{C}$ por vários dias ⁽³⁷⁾. Esta estabilidade é obtida por um controlador proporcional 10, e também pelo uso de um outro termostato externo a 24°C (Hetto, mod. Hetotherm), não mostrado no esquema, cuja temperatura é controlada independentemente, e pré-termostatizada por um outro termostato com unidade de refrigeração Braun (modelo "Frigromix", a 18°C).

O termistor 2 (≈ 2000 ohms, coeficiente de temperatura -80 ohms K^{-1} a 298K) é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 11 (seis décadas $0,01$ a $6111,11$ ohm) , ligado a um galvanômetro eletrônico 12 (Hewlett-Packard 419A), cuja saída está acoplada a um registrador 13 (Goers Electro, mod. Servagor S).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio do resistor 3, cronômetro eletrônico 14 e uma fonte de corrente 15 (mais estável do que $1:50.000$, potência de saída

que pode ser regulada entre 20 e 500mW⁽³⁷⁾). A medida da resistência de $\underline{3}$ é feita pelo potenciômetro $\underline{16}$ (intervalo de 0,99000 a 1,01999V, com precisão de 1:50.000).

Como já foi dito, a entalpia de dissolução é calculada pela medida do efeito Joule dissipado na calibração elétrica. É conveniente testar a exatidão e a reprodutibilidade dessa calibração, isso feito pela medida da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano, "THAM", $C_4H_{11}O_3N$, em solução 0,1 molar de HCl.

O "THAM" (Carlo-Erba) foi sublimado a vácuo e sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica com HCl, mostrando pureza igual a 99,86% em peso.

Tanto a calibração do calorímetro, como todas as determinações calorimétricas, foram feitas na temperatura de 298,15K, mas por simplificação será considerada 298K.

A Tabela 6 apresenta os resultados da entalpia de solução do "THAM" obtida experimentalmente, considerando que as impurezas da amostra (0,14%) fossem calorimetricamente inertes.

Tabela 6 - Entalpia de Solução do THAM em HCl 0,0981M a 298K

m de THAM/mg	$n \times 10^5$ /moles	Q obs/J
12,10	9,97	-2,994
12,16	10,02	-3,058
16,08	13,26	-3,985
18,71	15,42	-4,554
24,27	20,01	-5,899
26,67	21,99	-6,347
30,10	24,82	-7,509

$$\Delta H^\ominus = (-29,69 \pm 0,23) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A seguir são dados os valores encontrados na literatura, para a dissolução do THAM em HCl 0,1M a 298K.

Tabela 7 - Entalpia de Solução do THAM em 100ml de HCl 0,1M, a 298 K

AUTOR	$\Delta H/kJ.mol^{-1}$	REFERÊNCIA
Irving e Wadsö	-29,723±0,016	(38)
Sunner e Wadsö	-29,752±0,004	(39)
Ojelund e Wadsö	-29,757±0,008	(40)
Hill, Ojelund e Wadsö	-29,744±0,003	(41)
Vanderzee e King	-29,748±0,016	(42)
Annutt	-29,773±0,016	(43)
Gunn *	-29,736±0,003	(44)
Valor médio	-29,748	
Resultado obtido	-29,69 ±0,23	

* Valor recomendado pela IUPAC⁽⁴⁵⁾.

2. Cálculo da Entalpia de Dissolução (ΔH^\ominus)

A determinação calorimétrica da entalpia de dissolução das substâncias envolve medidas de natureza comparativa: a variação de entalpia em um processo qualquer de dissolução é calculada, comparando-se o seu sinal no registrador com o sinal de uma calibração elétrica.

Para as determinações feitas neste trabalho, a calibração elétrica pode ser realizada antes ou depois de cada processo de dissolução, já que a variação da capacidade calorífica do sistema (ΔC_p) é praticamente desprezível.

O método utilizado para o cálculo do efeito térmico, foi o de Dickson⁽⁴⁶⁾.

Seja, por exemplo, o entalpograma da dissolução de $\text{Hg}(\text{DMA})\text{Br}_2$ em 1,2-dicloroetano.

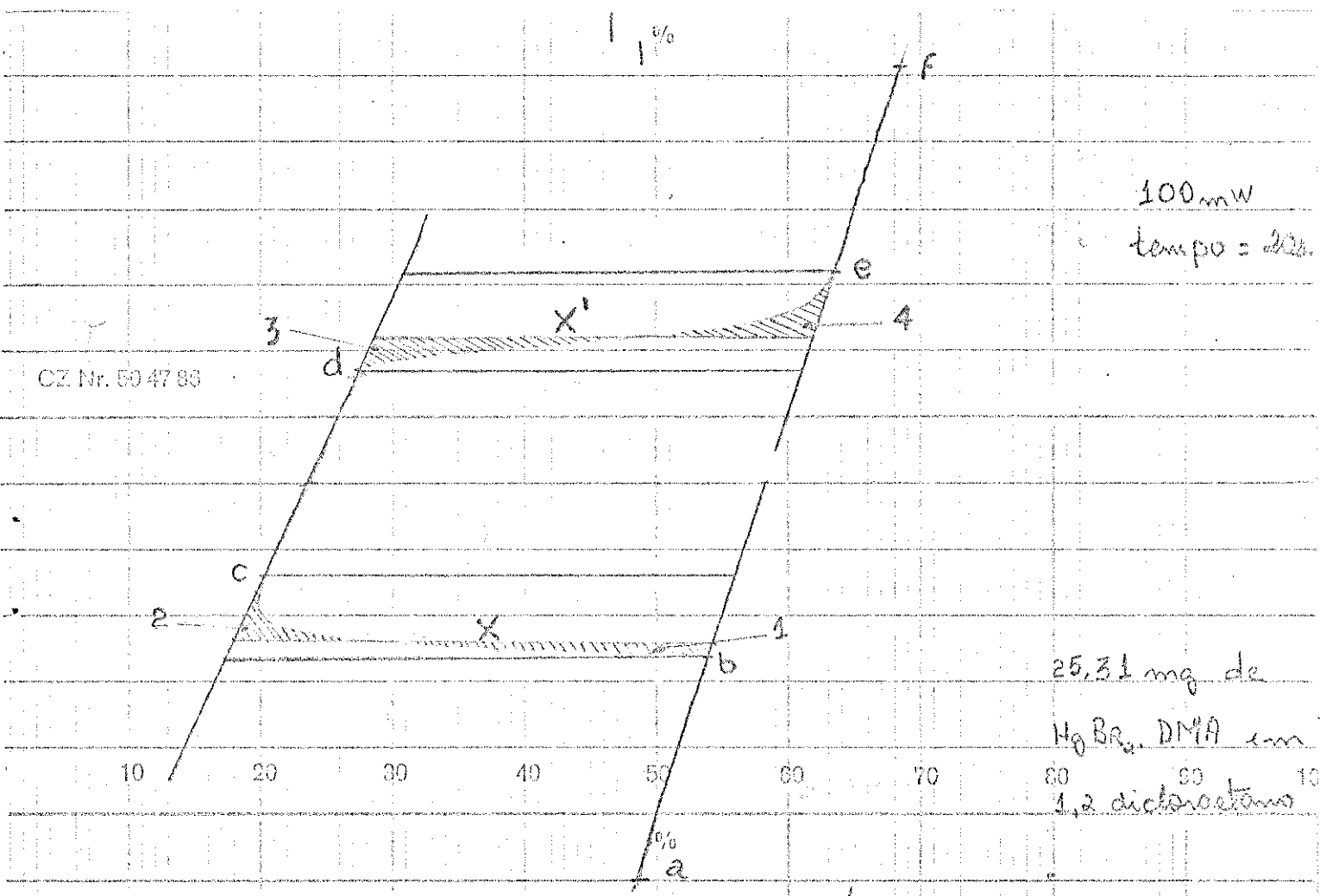


Figura 11 - Entalpograma da Dissolução de $\text{Hg}(\text{DMA})\text{Br}_2$ em 1,2-dicloroetano

O entalpograma pode ser dividido em cinco segmentos distintos: $\overline{a-b}$ linha de base antes da quebra da ampola (dissolução da substância), $\overline{b-c}$ efeito térmico provo-

cado pela dissolução da substância, $\overline{c-d}$ linha base entre a quebra da ampola e o processo de calibração elétrica, $\overline{d-e}$ efeito térmico relacionado com a calibração elétrica, $\overline{e-f}$ linha de base após o efeito Joule da calibração elétrica. O fluxo de calor entre o vaso calorimétrico e a camisa de bronze cromado é praticamente constante e muito pequeno durante todo o processo (calorímetro isoperibólico).

Os deslocamentos X e X' provocados pela dissolução e pela calibração elétrica, respectivamente, são tomados quando as seguintes áreas são iguais: (1=2; 3=4).

Para uma resistência R , devido ao efeito Joule, há uma dissipação de calor na mesma e a variação de entalpia no calorímetro (Q calib.) é dada então por:

$$Q \text{ calib.} = R \cdot i^2 \cdot t \quad \text{eq.1}$$

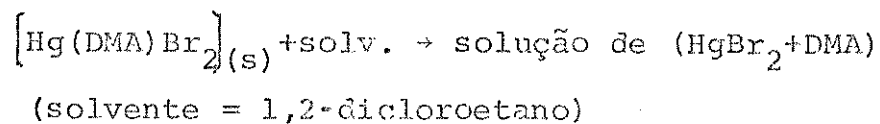
Observa-se então, um deslocamento X' no registrador; o efeito térmico provocado pela dissolução (Q obs) pode ser dado pela seguinte relação:

$$Q \text{ obs} = \frac{X}{X'} R i^2 t = \frac{X}{X'} Q \text{ calib.} \quad \text{eq.2}$$

Dessa forma a escala do registrador fica calibrada diretamente em unidades de entalpia.

São obtidos de cinco a sete determinações para cada substância em questão, e os dados são tabelados como se segue:

Tabela 8 - Efeito térmico do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q obs/J
14,42	4,01	1,250
18,67	5,20	1,650
20,87	5,81	1,861
25,31	7,04	2,168
31,34	8,72	2,697
34,73	9,66	3,030

m = massa de substância

n = quantidade de substância

Q obs = variação de entalpia observada

Sabe-se que:

$$Q \text{ obs} = \sum_{i=1}^j n_i \Delta H_i \quad \text{eq.3}$$

quando apenas uma espécie, como nesse caso, é dissolvida

$$Q \text{ obs} = n \Delta H^\ominus \quad \text{eq.4}$$

então

$$\Delta H^\ominus = \frac{Q \text{ obs}}{n} \quad \text{eq.5}$$

onde ΔH^\ominus é a variação de entalpia molar padrão correspondente ao processo em questão.

Colocando-se calor observado contra a quantidade de substância dissolvida, observa-se uma linearidade dos

pontos, de modo que o coeficiente angular desta reta é numericamente igual ao ΔH^\ominus .

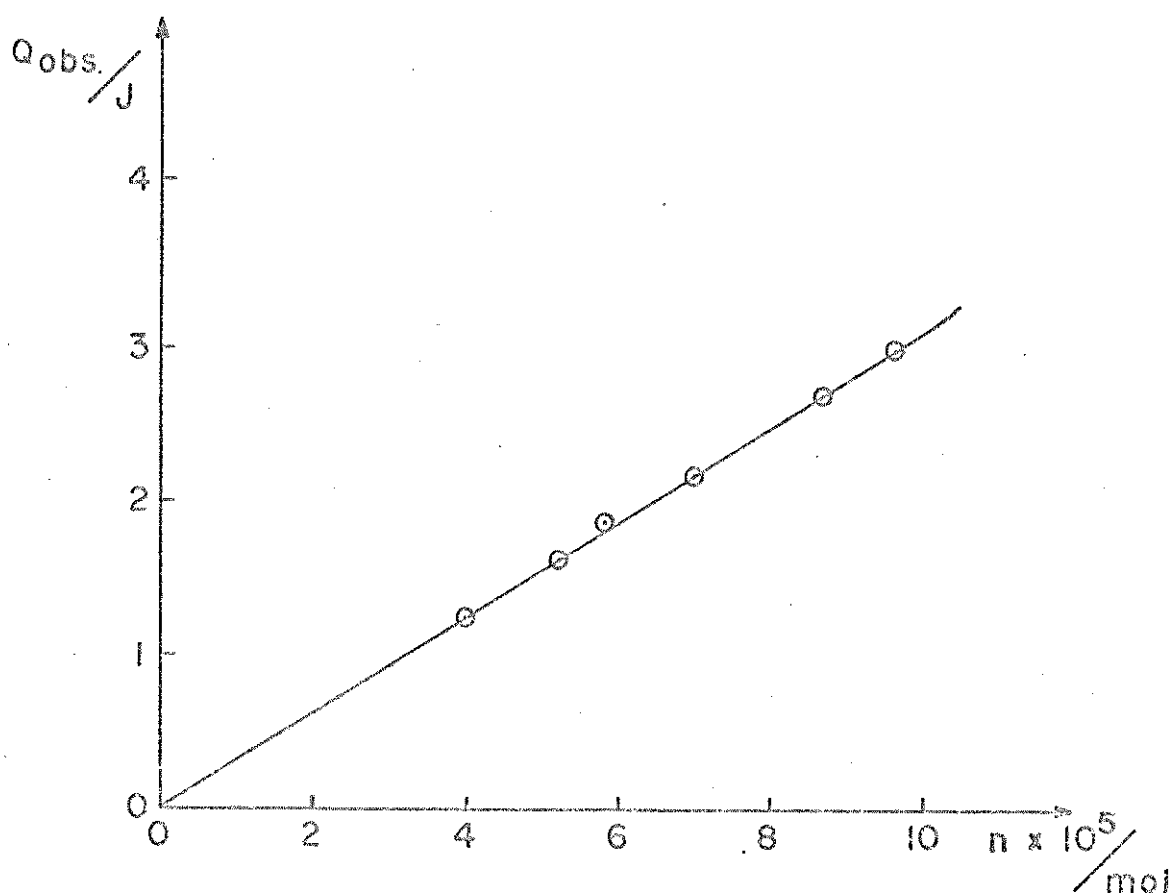


Figura 12 - Gráfico da Dissolução de $\text{Hg}(\text{DMA})\text{Br}_2$ em 1,2-dicloroetano ($\Delta H^\ominus = (31,26 \pm 0,18) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

As entalpias de dissolução (ΔH^\ominus), bem como as estimativas de seus desvios padrões foram calculadas pelo mêtodo dos mínimos quadrados⁽⁴⁷⁾, utilizando-se uma calculadora Hewlett-Packard (mod. 9820A).

A seguir são colocados os valores das entalpias

de dissolução (ΔH^\ominus) para os vários processos, obtidos a partir dos dados experimentais (Tabelas de A a V, Apêndice).

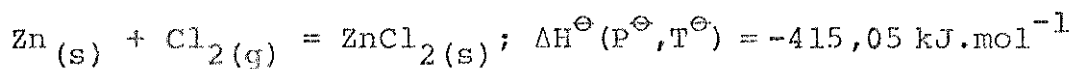
Tabela 9 - Entalpias de Dissolução das Várias Espécies, a 298K e 101.325 kPa

SUBSTÂNCIA	SOLVENTE	$\Delta H^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$
ZnCl ₂	solução de DMA em 1,4-dioxano	-46,63±1,03
ZnBr ₂	solução de DMA em etanol	-49,16±0,35
ZnI ₂	solução de DMA em etanol	-54,30±0,42
CdCl ₂	metanol	-18,30±0,15
CdBr ₂	solução de DMA em etanol	- 5,22±0,05
CdI ₂	solução de DMA em etanol	-12,61±0,17
HgCl ₂	1,2-dicloroetano ⁽²⁵⁾	13,40±0,30
HgCl ₂	solução de DMA em etanol	4,24±0,05
HgBr ₂	solução de DMA em 1,2-dicloroetano	12,69±0,03
DMA	1,4-dioxano	2,39±0,03
DMA	etanol	- 3,25±0,08
DMA	solução de CdCl ₂ em metanol	- 5,00±0,05
DMA	solução de HgCl ₂ em 1,2-dicloroetano	- 2,97±0,04
DMA	1,2-dicloroetano	- 3,43±0,03
Zn(DMA) ₂ Cl ₂	1,4-dioxano	42,36±0,46
Zn(DMA) ₂ Br ₂	etanol	40,37±0,10
Zn(DMA) ₂ I ₂	etanol	36,14±0,44
Cd(DMA)Cl ₂	metanol	5,90±0,03
Cd(DMA)Br ₂	etanol	28,00±0,29
Cd(DMA) ₂ I ₂	etanol	43,04±0,22
Hg(DMA)Cl ₂	1,2-dicloroetano	35,58±0,32
Hg(DMA)Cl ₂	etanol	25,92±0,20
Hg(DMA)Br ₂	1,2-dicloroetano	31,26±0,18

Quando se usou uma solução, a estequiometria do aduto foi obedecida, desta forma, 1.10^{-5} moles de ZnBr₂ foram dissolvidos em solução etanólica de DMA, contendo 2.10^{-5} moles dessa última.

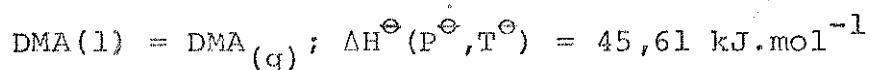
III. DETERMINAÇÕES TERMOQUÍMICAS E RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Foram utilizadas as definições e as convenções geralmente utilizadas em termoquímica, e que foram revistas por McGlashan⁽⁴⁸⁾, e a notação empregada é recomendada pela IUPAC^(49,50). Dessa forma, define-se "entalpia padrão de formação" de uma espécie (A) como sendo, a variação de entalpia devido à reação de formação da espécie A, a partir de seus elementos em sua forma alotrópica mais estável, à pressão de 101,325 kPa (P^\ominus) e à temperatura termodinâmica 298,15 K (T^\ominus). Seja, por exemplo, a formação do cloreto de zinco sólido:



$$\text{ou } \Delta_f H^\ominus(\text{ZnCl}_2; s; P^\ominus, T^\ominus) = -415,05 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{eq.6}$$

Processos com mudanças de fase podem ser definidos assim:

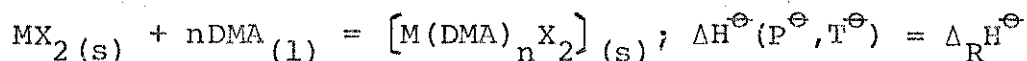


$$\text{ou } \Delta_1^g H^\ominus(\text{DMA}; l, g, P^\ominus, T^\ominus) = 45,61 \text{ kJ.mol}^{-1} \quad \text{eq.7}$$

Os esquemas gráficos, para expressão e aplicação do "Princípio de Aditividade"⁽⁵¹⁾ aos sistemas estudados, serão denominados de "ciclos termoquímicos" ou simplesmente "ciclos".

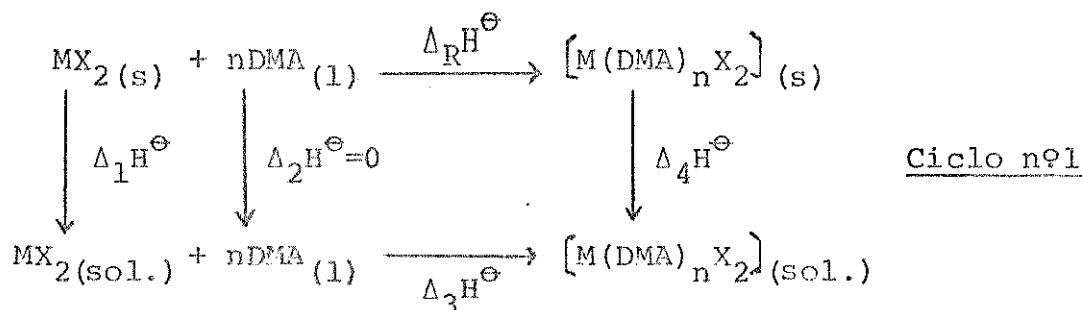
A) Entalpia Padrão da Reação "ácido base" ($\Delta_R H^\ominus$)

O parâmetro $\Delta_R H^\ominus$ é definido para a seguinte equação química:

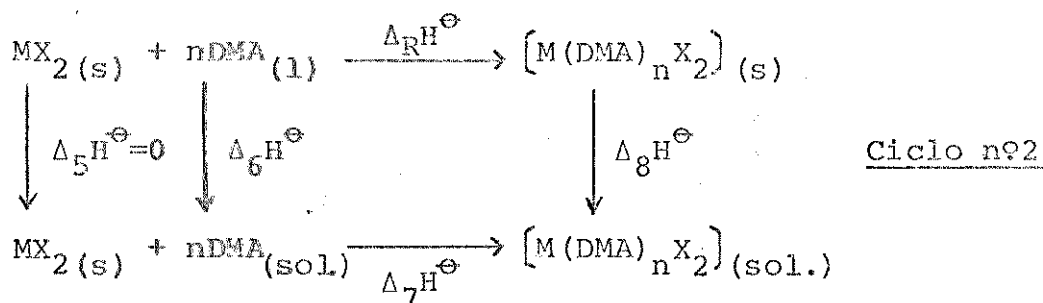


eq.8

a sua determinação foi possível, com a utilização de um dos dois ciclos termoquímicos apresentados a seguir:



e



onde (M = Zn, Cd, Hg II; X = Cl⁻, Br⁻, I⁻; n = 1 ou 2).

Aplicando-se a lei de Hess⁽⁵¹⁾ aos ciclos 1 e 2, obtêm-se as seguintes expressões para $\Delta_R H^\ominus$:

$$\Delta_R H^\ominus = \Delta_1 H^\ominus + n\Delta_3 H^\ominus - \Delta_4 H^\ominus \quad \text{(Ciclo nº1) eq. 9}$$

e

$$\Delta_R H^\ominus = n\Delta_6 H^\ominus + \Delta_7 H^\ominus - \Delta_8 H^\ominus \quad \text{(Ciclo nº2) eq.10}$$

A escolha de um, ou de outro ciclo na determinação de $\Delta_R H^\ominus$, foi determinada por facilidades técnicas como: solubilidade, higroscopicidade, efeito térmico, etc..

Através dos ciclos apresentados, as interações com o solvente são eliminadas. A não influência do solvente no valor de $\Delta_R H^\ominus$ foi constatada pela determinação de $\Delta_R H^\ominus$, em dois solventes distintos, para o aduto $\text{Hg}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$. Os valores coincidem, dentro do erro experimental.

Na Tabela 10 estão apresentados os valores de $\Delta_R H^\ominus$ para oito adutos, calculados com o auxílio das equações 9 e 10, a partir dos valores das entalpias de dissolução (Tabela 9).

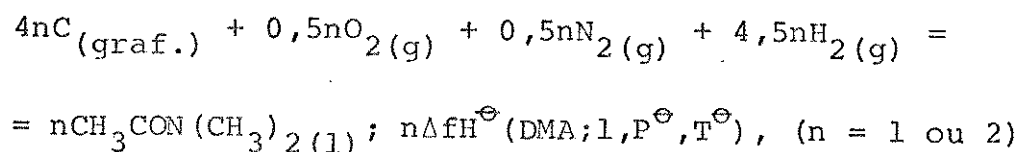
Tabela 10 - Entalpias Padrão da Reação "ácido base"

ADUTO	SOLVENTE UTILIZADO	$\Delta_R H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$	1,4-dioxano	-84,21±1,55
$\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Br}_2$	etanol	-96,03±0,61
$\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{I}_2$	etanol	-96,94±1,02
$\text{Cd}(\text{DMA})\text{Cl}_2$	metanol	-29,20±0,23
$\text{Cd}(\text{DMA})\text{Br}_2$	etanol	-36,47±0,42
$\text{Cd}(\text{DMA})_2\text{I}_2$	etanol	-62,15±0,55
$\text{Hg}(\text{DMA})\text{Cl}_2$	1,2-dicloroetano	-25,15±0,66
$\text{Hg}(\text{DMA})\text{Cl}_2$	etanol	-24,93±0,33
$\text{Hg}(\text{DMA})\text{Br}_2$	1,2-dicloroetano	-22,00±0,24

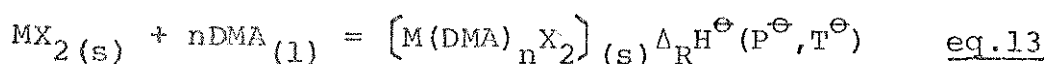
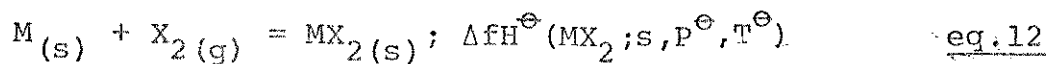
Os erros foram calculados, somando-se os erros das entalpias de dissolução (ΔH^\ominus).

B) Entalpia Padrão de Formação dos "adutos" (ΔfH^\ominus)

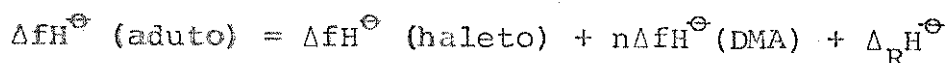
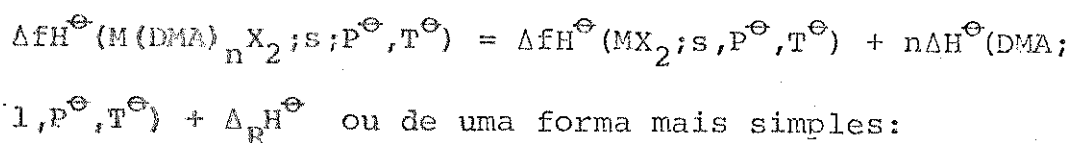
O valor de ΔfH^\ominus , para cada aduto, foi obtido a partir dos valores das entalpias padrão de formação do haleto, da DMA e do valor de $\Delta_R H^\ominus$ para o aduto em particular:



eq.11



Aplicando-se a lei de Hess ⁽⁵¹⁾, para essas 3 equações, obtém-se:



eq.14

Os valores de ΔfH^\ominus , tanto dos haletos, como da DMA são dados na Tabela 11, enquanto que para os adutos, calculados pela eq.14, são apresentados na Tabela 12. A entalpia padrão de formação para $Hg(\text{DMA})Cl_2$ foi calculada utilizando-se a entalpia de reação em etanol. Os erros em ΔfH^\ominus dos adutos foram calculados, somando-se os erros em $\Delta fH^\ominus(\text{DMA})$, multiplicado por n, e os erros em $\Delta_R H^\ominus$.

Tabela 11 - Entalpias Padrão de Formação

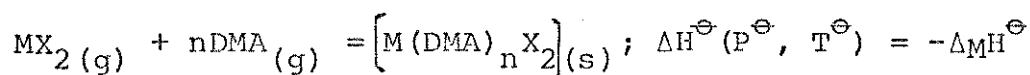
SUBSTÂNCIA	$\Delta fH^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	REFERÊNCIA
ZnCl ₂	-415,1	(52)
ZnBr ₂	-328,7	(52)
ZnI ₂	-208,0	(52)
CdCl ₂	-391,5	(52)
CdBr ₂	-316,2	(52)
CdI ₂	-203,3	(52)
HgCl ₂	-224,3	(52)
HgBr ₂	-170,7	(52)
DMA	-278,1±1,5	(53)

Tabela 12 - Entalpia Padrão de Formação dos Adutos

ADUTO	$\Delta fH^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zn (DMA) ₂ Cl ₂	-1055,5±4,6
Zn (DMA) ₂ Br ₂	- 980,9±3,6
Zn (DMA) ₂ I ₂	- 861,4±4,0
Cd (DMA)Cl ₂	- 698,8±1,7
Cd (DMA)Br ₂	- 630,8±1,9
Cd (DMA) ₂ I ₂	- 821,7±3,6
Hg (DMA)Cl ₂	- 527,3±1,8
Hg (DMA)Br ₂	- 470,8±1,7

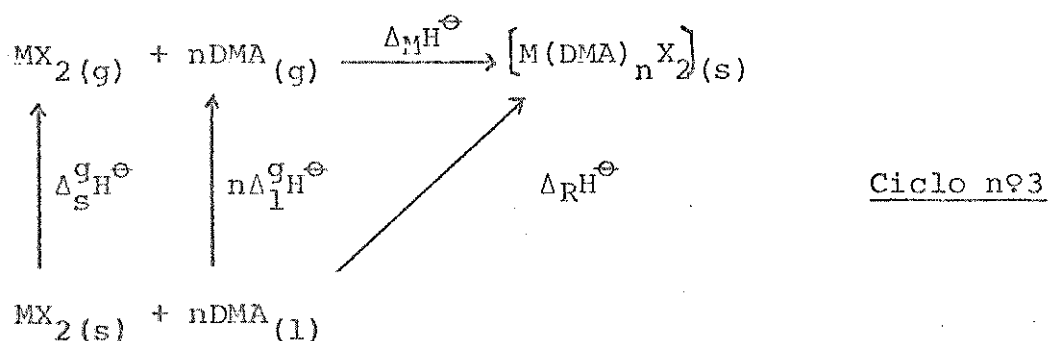
C) Entalpia Reticular do Aduto ($\Delta_M H^\ominus$)

Esse parâmetro termoquímico é definido para a seguinte equação:



eq.15

e o seu cálculo foi possível, utilizando-se o Ciclo nº 3, que é apresentado a seguir:



A equação que define $\Delta_M H^\ominus$ é então:

$$\Delta_M H^\ominus = \Delta_R H^\ominus - n\Delta_1^g H^\ominus - \Delta_S^g H^\ominus \quad \text{eq.16}$$

$\Delta_1^g H^\ominus$ é a entalpia de vaporização da DMA, e o seu valor a 298K é 45,61 kJ.mol⁻¹, conforme Gopal e Rizvi (54). Os valores de $\Delta_S^g H^\ominus$ (entalpia de sublimação dos haletos) são dados na Tabela 13. A escolha dos dados foi feita de maneira criteriosa, observando-se sempre a fonte de origem, a técnica utilizada e também a época de sua determinação.

Tabela 13 - Entalpias Padrão de Sublimação dos Haletos Metálicos.

SUBSTÂNCIA	$\Delta_S^g H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	REFERÊNCIA
ZnCl ₂	149,0	(52)
ZnBr ₂	131,0	(55)
ZnI ₂	120,0	(55)
CdCl ₂	181,2	(56)
CdBr ₂	151,5	(55)
CdI ₂	137,7	(55)
HgCl ₂	81,2	(57)
HgBr ₂	84,1	(57)

Os resultados obtidos pela eq.16 são mostrados na Tabela 14.

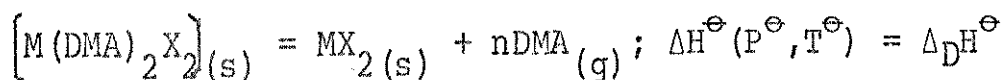
Tabela 14 - Entalpia Reticular dos Adutos

ADUTO	$\Delta_M H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zn (DMA) ₂ Cl ₂	-324,4±1,6
Zn (DMA) ₂ Br ₂	-318,3±0,6
Zn (DMA) ₂ I ₂	-308,2±1,0
Cd (DMA)Cl ₂	-256,0±0,2
Cd (DMA)Br ₂	-233,6±0,4
Cd (DMA) ₂ I ₂	-291,1±0,6
Hg (DMA)Cl ₂	-151,7±0,3
Hg (DMA)Br ₂	-151,7±0,2

Os erros foram aqueles ocorridos em $\Delta_R H^\ominus$, já que a literatura não apresenta os erros em $\Delta_S^g H^\ominus$ e em $\Delta_1^s H^\ominus$. Normalmente, $\Delta_M H^\ominus$ do aduto $\text{Hg}(\text{DMA})\text{Cl}_2$ foi calculado utilizando-se $\Delta_R H^\ominus$ obtido em etanol.

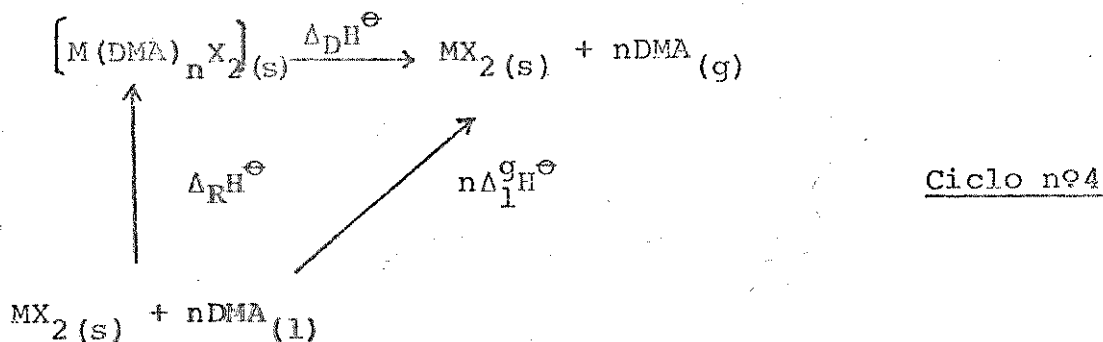
D) Entalpia de Decomposição ($\Delta_D H^\ominus$)

Esse parâmetro é definido pela seguinte equação:



eq.17

A obtenção do valor de $\Delta_D H^\ominus$ foi possível, utilizando-se o ciclo termoquímico número 4.



logo:

$$\Delta_D H^\ominus = -\Delta_R H^\ominus + n \Delta_1^g H^\ominus \quad \text{eq.18}$$

As entalpias de decomposição, obtidas pela eq.18 são dadas na Tabela 15.

Tabela 15 - Entalpias de Decomposição

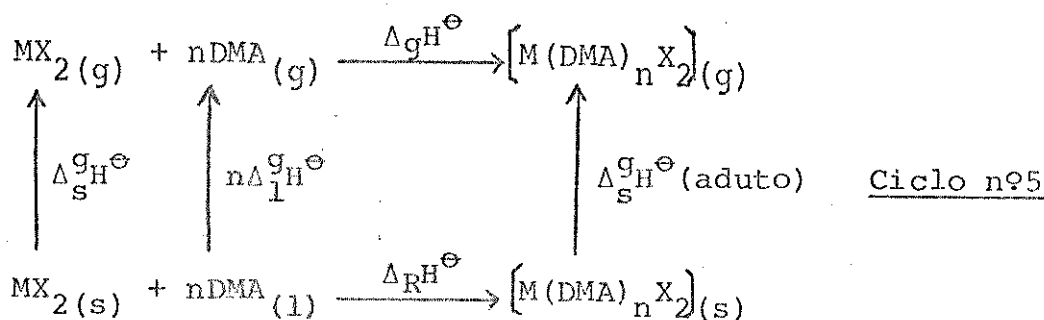
ADUTO	$\Delta_D H^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
Zn (DMA) ₂ Cl ₂	175,43±1,55
Zn (DMA) ₂ Br ₂	187,25±0,61
Zn (DMA) ₂ I ₂	188,16±1,02
Cd (DMA)Cl ₂	74,81±0,23
Cd (DMA)Br ₂	82,08±0,42
Cd (DMA) ₂ I ₂	153,37±0,55
Hg (DMA)Cl ₂	70,54±0,33
Hg (DMA)Br ₂	67,61±0,24

O erro em $\Delta_D H^\ominus$ é simplesmente o erro em $\Delta_R H^\ominus$. Para Hg(DMA)Cl₂ utilizou-se $\Delta_R H^\ominus$ obtido em etanol.

IV. DISCUSSÃO GERAL

A "força de interação" entre a molécula do ligante e o haleto metálico, é dada pela entalpia de reação entre estas duas espécies em fase gasosa.

A determinação desse valor, seria possível utilizando-se o seguinte ciclo termoquímico:



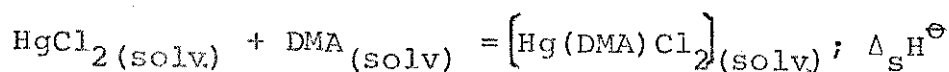
Não é possível de se determinar o valor de $\Delta_{\text{SgH}}^\ominus$ para esses adutos, uma vez que os fatos experimentais evidenciam a improvável existência dos mesmos fora da fase sólida. A análise termogravimétrica e a determinação do ponto de fusão mostram que a decomposição pode ocorrer simultaneamente com a fusão (adutos de zinco, iodeto de cádmio, mercúrio-II), ou que os adutos simplesmente se decompõem sem se fundirem (adutos de cloreto e brometo de cádmio).

A espectrometria de massa abaixo do ponto de fusão/decomposição, mostra que não existe pico molecular do aduto, em nenhum dos casos. Por outro lado, mesmo que pequena parte do aduto sublime, o que é muito pouco provável, outras espécies presentes dificultariam uma avaliação precisa da entalpia de sublimação, através de medidas de pressão de vapor ou de calorimetria de varredura diferencial

("DSC"), pois haveria necessidade de se considerar mais de um equilíbrio.

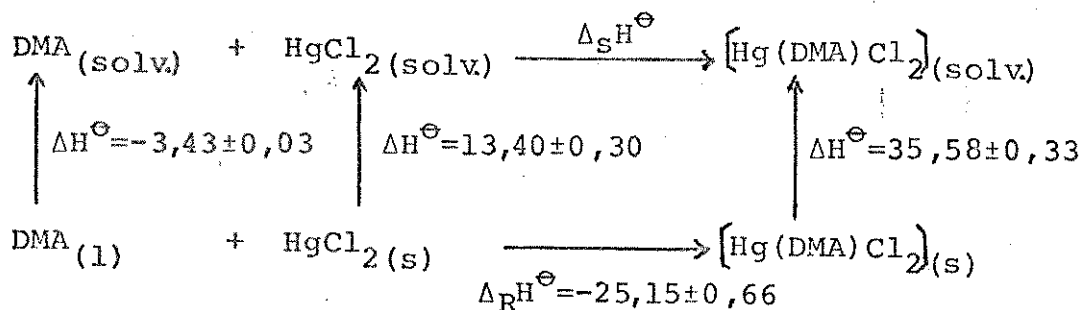
Fica evidente então, o fato de ser impraticável a determinação de $\Delta_S^g H^\ominus$ do aduto, e conseqüentemente da entalpia de reação na fase gasosa ($\Delta_g H^\ominus$).

Certos solventes pouco solvatantes têm sido utilizados para se comparar as entalpias de reação ácido-base, quando não é possível fazê-las em fase gasosa⁽⁵⁸⁾. O 1,2-dicloroetano tem sido utilizado como solvente, para estas finalidades^(58,59). No caso de $\text{Hg}(\text{DMA})\text{Cl}_2$ foi possível utilizar este solvente e verificou-se, através de ressonância magnética nuclear, que o aduto está praticamente dissociado neste meio. Assim também, para a reação, neste mesmo meio,



eq.19

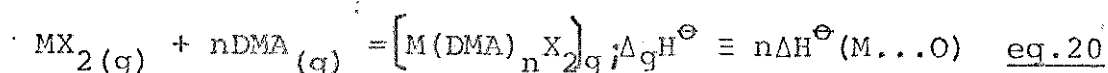
a variação de entalpia ($\Delta_S H^\ominus$) (calculada a partir de dados experimentais das Tabelas 9 e 10, e com o auxílio do ciclo termoquímico nº 6) é de $(0,46 \pm 1,31)$ kJ/mol, o que também mostra uma interação praticamente nula em solução.



Ciclo nº 6

Estes dados reforçam a hipótese de não se ter o aduto fora do estado sólido, e que sua existência deve-se também às interações específicas deste estado.

Certos autores sugerem que a entalpia de sublimação dos adutos, seja próxima da do ligante⁽⁶⁰⁾. No caso desses adutos pode-se aplicar esta hipótese, e se as entalpias de sublimação dos mesmos forem próximas entre si, mesmo sendo apreciavelmente diferentes da entalpia de sublimação do ligante, podemos ter uma sequência aproximada dos valores de entalpia de ligação metal oxigênio, $\Delta H^\ominus(M...O)$, definida como:



Uma vez que a DMA é líquida, nas condições de P^\ominus e T^\ominus , utilizou-se a sua entalpia de vaporização ($\Delta_1^g H^\ominus$), ao invés de sua entalpia de sublimação. Os valores de $\Delta H^\ominus(M...O)$ calculados dessa forma, fazendo-se uso do ciclo termoquímico nº 5, estão na Tabela 16.

Tabela 16 - Entalpias da Ligação (M...O), para os Vários Adutos

ADUTO	$\Delta H^\ominus(M...O)/kJ.mol^{-1}$
Zn(DMA) ₂ Cl ₂	-139,4±1,6
Zn(DMA) ₂ Br ₂	-136,3±0,6
Zn(DMA) ₂ I ₂	-131,3±1,0
Cd(DMA)Cl ₂	-210,4±0,2
Cd(DMA)Br ₂	-188,0±0,4
Cd(DMA) ₂ I ₂	-122,7±0,6
Hg(DMA)Cl ₂	-106,1±0,3
Hg(DMA)Br ₂	-106,2±0,2

A parte termoquímica pode ser melhor visualizada, fazendo-se uso de uma sinopse dos resultados obtidos.

Tabela 17 - Sinopse dos Resultados Termoquímicos ($A \equiv \text{kJ.mol}^{-1}$)

ADUTO	$\Delta_f H^\ominus/A$	$\Delta_R H^\ominus/A$	$\Delta_M H^\ominus/A$	$-\Delta_D H^\ominus/A$
Zn(DMA) ₂ Cl ₂	-1055,5±4,6	-84,21±1,55	-324,4±1,6	-175,43±1,55
Zn(DMA) ₂ Br ₂	- 980,9±3,6	-96,03±0,61	-318,3±0,6	-187,25±0,61
Zn(DMA) ₂ I ₂	- 861,4±4,0	-96,94±1,02	-308,2±1,0	-188,16±1,02
Cd(DMA)Cl ₂	- 698,8±1,7	-29,20±0,23	-256,0±0,2	- 74,81±0,23
Cd(DMA)Br ₂	- 630,8±1,9	-36,47±0,42	-233,6±0,4	- 82,08±0,42
Cd(DMA) ₂ I ₂	- 821,7±3,6	-62,15±0,55	-291,1±0,6	-153,37±0,55
Hg(DMA)Cl ₂	- 527,3±1,8	-24,93±0,33	-151,7±0,3	- 70,54±0,33
Hg(DMA)Br ₂	- 470,8±1,7	-22,00±0,24	-151,7±0,2	- 67,61±0,24

A) Adutos 1:2

Considerando que, quanto mais negativo for o valor da entalpia padrão de formação, maior é a estabilidade, já que a variação de entropia é praticamente a mesma em todos os casos, os adutos deverão obedecer a seguinte ordem de estabilidade: cloreto>brometo>iodeto, e zinco>cádmio. A variação de entalpia de reação na fase sólida, no que concerne aos haletos, obedece ordem inversa da observada para a entalpia padrão de formação, ou seja: iodeto>brometo>cloreto, embora para mesmo haleto e metais diferentes a ordem seja zinco>cádmio.

Os valores da entalpia reticular e da entalpia de decomposição, obedecem a mesma sequência de grandeza

que a entalpia padrão de formação e entalpia de reação, respectivamente.

B) Adutos 1:1

Da mesma forma, como nos adutos 1:2, a ordem de estabilidade dos adutos é a seguinte: cloreto > brometo e cádmio > mercúrio-II. Quanto à entalpia de reação na fase sólida, mantendo-se o metal e variando-se o haleto, a ordem de grandeza é a seguinte: brometo > cloreto quando o metal é o cádmio e cloreto > brometo quando o metal é o mercúrio-II. Em relação aos metais, mantendo-se o haleto, a ordem de grandeza é: cádmio > mercúrio-II.

Semelhantemente aos adutos 1:2, a entalpia reticular e a entalpia de decomposição obedecem à mesma ordem de grandeza da entalpia padrão de formação, e da entalpia de decomposição, respectivamente.

É temeroso correlacionar dados termoquímicos de adutos cujas estequiometrias seja diferentes, uma vez que outros fatores, que não energéticos, podem estar envolvidos.

Qual dos parâmetros pode dar melhores informações, a respeito da caracterização energética dos adutos: $\Delta_f H^\ominus$, $\Delta_R H^\ominus$, $\Delta_H H^\ominus$ ou $\Delta_D H^\ominus$?

A entalpia padrão de formação dos adutos ($\Delta_f H^\ominus$) envolve contribuições energéticas, tanto do haleto metálico, como do ligante, que são tão elevadas, em relação às que são provocadas pela interação entre metal e ligante, que podem praticamente anular essas últimas.

A entalpia de reação ($\Delta_R H^\ominus$) também comporta certas contribuições, devidas a efeitos de estado sólido, que somados, provavelmente, são de grandeza muito maior que aquelas relacionadas com a ligação metal-ligante, propriamente dita.

A entalpia de decomposição também envolve esse tipo de contribuição, já que ela é definida para uma reação, cujo produto contém um sólido (MX_2) e um gás (DMA).

Talvez o parâmetro que mais apropriadamente possa descrever a interação entre metal-ligante, seja a entalpia reticular $\Delta_M H^\ominus$, já que as duas espécies que reagem entre si, estão no estado gasoso, muito embora o produto formado esteja no estado sólido.

Como não foi possível a determinação da entalpia de reação na fase gasosa, que é uma medida da interação metal-ligante, outros parâmetros, bem como um maior número de dados, se fazem necessários para um estudo sistemático e conclusivo desses adutos.

V. BIBLIOGRAFIA

- (1) I. Lindqvist, "Inorganic adduct molecules of oxo-compounds", Springer-Verlag (1963).
- (2) Cavalca, Nardelli and Branchi, Acta Crystallogr. (1960), 13, 668.
- (3) Bannister and Cotton, J. Chem. Soc. (1960), 1878.
- (4) Lindqvist and Sandmark, private communication, citado em (1).
- (5) Evans, Mann, Peiser and Purdie, J. Chem. Soc. (1940), 1209.
- (6) Mac Gillary and Bijvoet, Z. Kristallogr., Mineralog., Petrogr. (1936), 94, 231.
- (7) Hassel and Romming, Acta Chem. Scand. (1956), 10, 136.
- (8) G. Durgaprasad and C.C. Paiel, Indian J. Chem. (1974), 12, 840-842.
- (9) R.C. Paul, N.C. Sharna, Y.P. Sahi, S.L. Chadha and A. K. Sharma, Indian J. Chem. (1975), 13, 1191-1193.
- (10) S.N. Kurskov, I.N. Ivleva, I.P. Lavrent'ev, O.S. Filipento and M.L. Khidekel, Izv. Akad. Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya (1976), n^o 7, 1442-1448.
- (11) R.C. Paul and S.L. Chadha, Indian J. Chem. (1971), 9, 175-176.
- (12) E. Lindner and A. Thasitis, Inorg. Nucl. Chem. Letters (1973), 9, 117-120.
- (13) D. Schwartz, R. Heyer, J. Inorg. Nucl. Chem. (1967), 29, 1384-1389.

- (14) V.E. Lindner, B. Perdikatsis und A. Thasitis, Z. Anorg. Allg. Chem. (1973), 402, 67-76.
- (15) G.V. Tsintsade, T.I. Tsivtsivade, and V.F. Orbela dze, Zh. Struk. Khimii (1975), 16, n^o 2, 319-320.
- (16) R.S. Drago and D.A. Wenz, J. Am. Chem. Soc. (1962), 84, 526.
- (17) M.D. Josten and R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc. (1962), 84, 2037.
- (18) E.E. Yudovich, V.I. Zabalotskii, E.D. Levin, and K. I. Tikhonov, Zh. Ob. Khimii (1976), 46, n^o 12, 2700-2703.
- (19) F.P. Gasparo and N.H. Kolodny, J. Chem. Educ. (1977), 54, n^o 4, 258-261.
- (20) R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc. (1963), 85, 3533.
- (21) M. Ziegler, P. Barth, and H. Winkler, Angew. Chem. Internat. Edit. (1969), 8, 980.
- (22) W.E. Bull, S.K. Madan, and J.E. Willis, Inorg. Chem., (1963), 2, n^o 2, 303-306.
- (23) G. Durgaprasad, D.N. Sathyamarayama, and C.C. Patel, Spect. Acta (1972), 28A, 2311-2318.
- (24) M. Herceg, et J. Fischer, Acta Cryst. (1974), B30, 1289-1293.
- (25) R.A. Jorge, Tese de Mestrado, I.Q. Unicamp (1976).
- (26) A.S. Gonçalves, Tese de Mestrado, I.Q. Unicamp (1976).
- (27) M. Namora Filho, Tese de Mestrado, I.Q. Unicamp (1977).
- (28) C.D. Schmulbach and R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc. (1960), 82, 4484.
- (29) R.T. Hamilton, J.A.V. Butler, J. Chem. Soc. (1932) 2283.

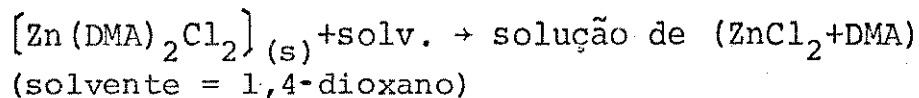
- (30) D. Christov, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci. (1963), 16, n^o 2, 177. Chem. Abst. (1964), 60, 1310g.
- (31) H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, 2nd edition (1967).
- (32) B. Zigerling, "Application Bulletin-Metrohn Herissau", (1963), n^o A27e.
- (33) O.E.S. Godinho, Comunicação Pessoal.
- (34) H.B. Friedrich, and W.B. Person, J. Chem. Phys. (1966) 44, n^o 5, 2161-2170.
- (35) F.A. Cotton, R.D. Barnes and E. Bannister, J. Chem.Soc. (1960), 2199.
- (36) The Sadtler Standard Spectra, Published by Sadtler Research Laboratories (1966), 1196M.
- (37) Ingemar Wadsö, Science Tools, The LKB Instrument Journal (1966), 13, n^o 3, 33-39.
- (38) J. Irving, I. Wadsö, Acta Chem. Scand. (1964), 18, 195.
- (39) S. Sunner, I. Wadsö, Science Tools (1966), 13, 1.
- (40) G. Ojelund, I. Wadsö, Acta Chem. Scand. (1967), 21, 1838.
- (41) J.D. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics (1969), 1, 111.
- (42) C.E. Vanderzee, D.L. King, J. Chem. Thermodynamics (1972) 4, 675.
- (43) J.L. Curnutt, Ph.D. Thesis, University of Nebraska (1968) citado em (42).
- (44) S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics (1970), 2, 535.
- (45) International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Physicochemical Measurements and Standards,

- Sub-comission on Calibration and Test Materials. E.F. Henrington ed., Pure Appl. Chem. (1974), 40, 392.
- (46) S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics (1971), 3, 19-34.
- (47) G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill, London (1968).
- (48) M.L. McGlashan, Specialist Periodical Reports, Chemical Thermodynamics, vol.1, M.L. McGlashan (ed), cap.1, The Chem Soc. (London) (1973).
- (49) M.L. McGlashan, Pure Appl. Chem. (1970), 21, 1.
- (50) M.L. McGlashan, "Physicochemical Quantities and Units". The Royal Institute of Chemistry (London), 2nd edition (1971).
- (51) E.A. Guggenheim, "Elements of Chemical Thermodynamics", 2nd, The Royal Institute of Chemistry (London) (1970).
- (52) D.D. Wagman, W.H. Evans, U.B. Parker, Z. Halow, S. M. Bailey and R.H. Schumm. "Technical Note 270-3 and 270-4. National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1968) and (1969).
- (53) T.F. Vasil'eva, E.N. Zhil'tsova, A.A. Vvedenski, Zh. Fiz. Khim. (1972), 46 (2), 541.
- (54) R. Gopal and S.A. Rizvi, J. Ind. Chem. Soc. (1968), 45, 13.
- (55) O. Kubachewski, E.L. Evans and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, Ltd. (1967).
- (56) F.J. Keneshea and D. Cubicciotti, J. Chem. Phys. (1964) 40, 1788.
- (57) L.G. Hepler and G. Olofsson, Chem. Rev. (1975), 5, n^o5, 588-602.

- (58) R.S. Drago, *Struct. Bonding* (1973), 15, 73.
- (59) G. Olofsson and I. Olofsson, *J. Am. Chem. Soc.* (1973);
95, 7231.
- (60) S.J. Aschcroft, *J. Chem. Soc.* (1970), A, 1020.

VI. APÊNDICE

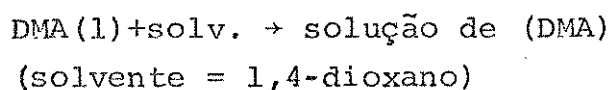
Tabela A - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
14,68	4,73	1,982
18,38	5,92	2,462
22,41	7,22	3,025
28,01	9,02	3,734
35,06	11,29	4,906

$$\Delta H^\ominus = (42,36 \pm 0,46) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

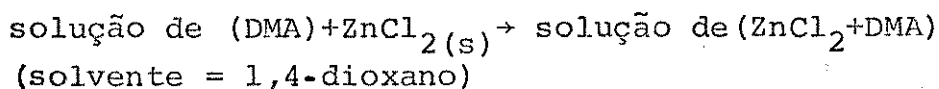
Tabela B - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
8,95	10,27	0,254
13,40	15,38	0,376
14,10	16,18	0,403
16,23	18,63	0,438
25,96	29,80	0,700

$$\Delta H^\ominus = (2,39 \pm 0,03) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

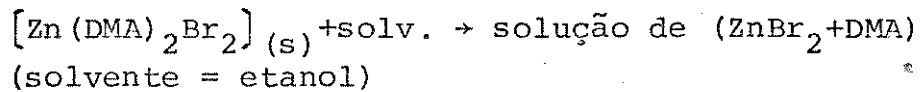
Tabela C - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
7,04	5,17	-2,425
10,43	7,65	-3,311
12,70	9,32	-4,578
14,69	10,78	-4,850
15,08	11,06	-5,304

$$\Delta H^\ominus = (-46,63 \pm 1,03) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

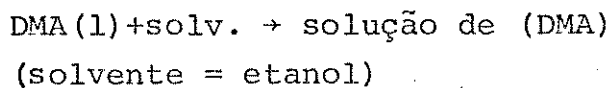
Tabela D - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
12,60	3,15	1,250
15,88	3,98	1,615
18,20	4,56	1,865
23,18	5,80	2,325
26,82	6,71	2,697
29,26	7,33	2,950
44,13	11,05	4,475

$$\Delta H^\ominus = (40,37 \pm 0,10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

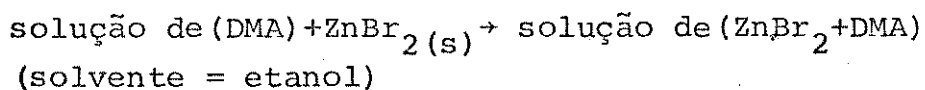
Tabela E - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
16,19	18,58	-0,578
20,70	23,76	-0,760
24,80	28,47	-0,964
33,25	38,17	-1,163
38,06	43,69	-1,485

$$\Delta H^\ominus = (-3,25 \pm 0,08) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

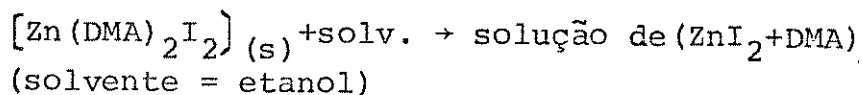
Tabela F - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
38,93	17,29	-8,578
42,04	18,67	-9,137
43,37	19,26	-9,420
56,31	25,01	-11,987
58,60	26,02	-13,072
62,07	27,56	-13,576

$$\Delta H^\ominus = (-49,16 \pm 0,35) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

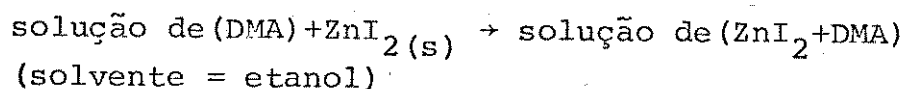
Tabela G - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Q obs/J
33,32	6,75	2,551
41,02	8,31	3,034
46,30	9,38	3,394
64,00	12,97	4,625
79,44	16,10	5,788
87,45	17,72	6,724

$$\Delta H^\ominus = (36,14 \pm 0,44) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

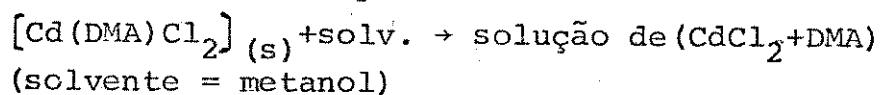
Tabela H - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Q obs/J
31,15	9,76	-5,179
38,76	12,14	-6,703
43,62	13,67	-7,724
50,22	15,73	-8,454
61,67	19,32	-10,402
69,72	21,84	-11,802

$$\Delta H^\ominus = (-54,30 \pm 0,42) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

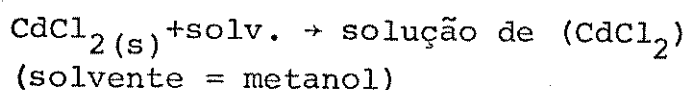
Tabela I - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	Q obs/J
12,77	4,72	0,277
16,92	6,26	0,360
20,54	7,60	0,445
27,63	10,22	0,610
35,53	13,14	0,778

$$\Delta H^\ominus = (5,90 \pm 0,03) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

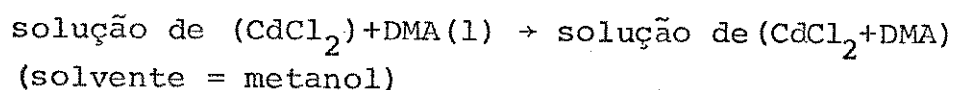
Tabela J - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
25,56	13,96	-2,588
34,84	19,01	-3,710
43,94	23,97	-4,429
50,41	27,50	-5,123
55,10	30,06	-5,409
64,30	35,08	-6,309
84,72	46,22	-8,427

$$\Delta H^\ominus = (-18,30 \pm 0,15) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

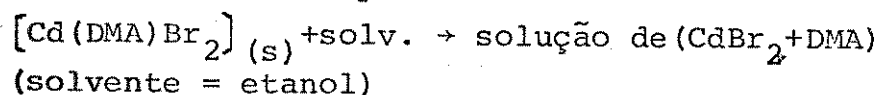
Tabela K - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
27,33	14,91	-0,724
31,43	17,15	-0,863
32,86	17,93	-0,871
33,43	18,24	-0,919
36,09	19,69	-1,010

$$\Delta H^\ominus = (-5,00 \pm 0,05) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela L - Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q obs/J
31,94	8,89	2,535
34,51	9,60	2,624
38,23	10,64	3,002
41,78	11,63	3,393
48,59	13,52	3,703
50,61	14,08	3,901

$$\Delta H^\ominus = (28,00 \pm 0,29) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela M - Efeito térmico do processo:

solução de (DMA)+CdBr₂(s) → solução de (CdBr₂+DMA)
(solvente = etanol)

m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q obs/J
24,01	8,82	-0,495
27,70	10,18	-0,518
30,74	11,29	-0,586
40,08	14,72	-0,770
46,74	17,17	-0,901
52,60	19,32	-0,996

$$\Delta H^{\ominus} = (-5,22 \pm 0,05) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela N - Efeito térmico do processo:

[Cd(DMA)₂I₂](s) + solv. → solução de (CdI₂+DMA)
(solvente = etanol)

m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q obs/J
40,56	7,50	3,301
58,94	10,91	4,585
62,79	11,62	4,968
77,40	14,32	6,232
82,60	15,28	6,612
96,92	17,93	7,689

$$\Delta H^{\ominus} = (43,04 \pm 0,22) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela O - Efeito térmico do processo:

solução de (DMA)+CdI₂(s) → solução de (CdI₂+DMA)
(solvente = etanol)

m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q obs/J
22,75	6,21	-0,754
28,44	7,77	-0,906
34,90	9,53	-1,173
40,18	10,97	-1,360
56,87	15,53	-2,024
61,92	16,91	-2,148

$$\Delta H^{\ominus} = (-12,61 \pm 0,17) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela S - Efeito térmico do processo:

solução de (DMA)+HgCl₂ (s) → solução de (HgCl₂+DMA)
(solvente = etanol)

m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q obs/J
50,80	18,71	0,781
77,45	28,53	1,200
85,00	31,31	1,341
94,50	34,81	1,529
109,30	40,26	1,662

$$\Delta H^{\ominus} = (4,24 \pm 0,05) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela T - Efeito térmico do processo:

[Hg(DMA)Br₂] (s) + solv. → solução de (HgBr₂+DMA)
(solvente = 1,2-dicloroetano)

m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q obs/J
14,42	4,01	1,250
18,67	5,20	1,650
20,87	5,81	1,861
25,31	7,04	2,168
31,34	8,72	2,697
34,73	9,66	3,030

$$\Delta H^{\ominus} = (31,26 \pm 0,18) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela U - Efeito térmico do processo:

DMA(l) + solv. → solução de (DMA)
(solvente = 1,2-dicloroetano)

m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q obs/J
13,03	14,96	-0,517
49,74	57,1	-1,888
59,77	68,6	-2,370
67,71	77,7	-2,689
76,05	87,3	-3,001

$$\Delta H^{\ominus} = (-3,43 \pm 0,03) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela. V - Efeito térmico do processo:

solução de (DMA)+HgBr₂ (s) → solução de (HgBr₂+DMA)
(solvente = 1,2-dicloroetano)

m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q obs/J
32,14	11,84	1,510
36,49	13,44	1,710
44,10	16,24	2,040
50,09	18,45	2,340
53,91	19,86	2,531

$$\Delta H^{\ominus} = (12,69 \pm 0,03) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

ERRATA

<u>pg</u>	onde se le	leia-se
simbolos e abreviações	quilo-Joule	quilojoule
" " "	Kelvin	kelvin
" " "	frequência	frequência ou número de onda
3, 14a. linha	ânios	ânions
5, figura 4	Estrutura cristalina	Estrutura
26, 11a. linha	...correspondente fragmento	...correspondente fragmento (em unidades m/e)
30, 13a. linha	constante a 0,001°C por vários dias (37)	constante a 0,001°C (37)
31, 15a. linha	de 298,15K	298,17K(25).
43, eq. 15	$-\Delta_M H^0$	$\Delta_M H^0$
47, 4a. linha	...fase gasosa	...fase gasosa (ΔH^0).
49, tabela 16	Entalpias de ...	Estimativa das entalpias de ...