

TERMOQUÍMICA DA INTERAÇÃO
DOS HALETOS DE ZINCO, CÁDMIO
E MERCÚRIO COM DIACETAMIDA

Michel Namora Filho

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMOQUÍMICA DA INTERAÇÃO
DOS HALETOS DE ZINCO, CÁDMIO
E MERCÚRIO COM DIACETAMIDA

Tese de Mestrado
de Michel Namora Filho

Trabalho orientado pelo
Prof. Dr. Claudio Airoidi

CAMPINAS

1977

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho:

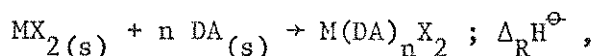
- a Michel e Zulmira, estes pais maravilhosos que o Senhor me permitiu ter.
- a Míriam, minha irmã, pelos momentos que vivemos juntos na infância e adolescência e que continuamos a viver.
- a Marlene, minha esposa querida, por tudo, que é tanto, que torna incapaz de descrever.

Quero sinceramente agradecer:

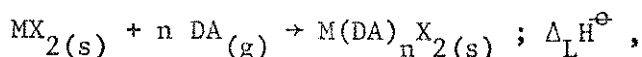
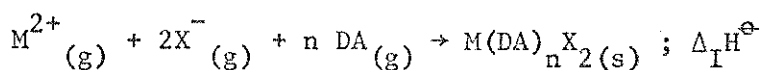
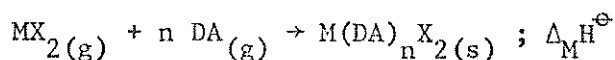
- ao Bom Deus, por todos os dias da minha vida.
- ao Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela orientação durante estes anos de trabalho.
- a Sra. Neuza Maria Couto de Moraes e o Sr. Rinaldo Moraes, pela ajuda técnica, amizade e compreensão.
- a Srta. Cássia Regina Rigoletto e ao Sr. Lawrence Nielsen, pela obtenção das curvas de termogravimetria.
- aos Srs. Roberto Siqueira Camargo e Fernando Pereira do Nascimento, por obterem os espectros de massa.
- ao Sr. Celso Davanzo, pelas sugestões na discussão dos espectros vibracionais.
- aos Srs. Renato Atílio Jorge e Pedro Luiz Onófrio Volpe, pelas sugestões de trabalho no sistema calorimétrico.
- ao Sr. William Kalaf, pelo ótimo trabalho datilográfico.
- ao Sr. Celso Craveiro Gusmão, que bem desenhou os quadros deste trabalho.
- aos jovens Laurindo e Joel por terem reproduzido e encadernado esta dissertação.
- aos queridos amigos Mathieu Tubino e Afonso Sena Gonçalves, por toda dedicação.
- ao saudoso Prof. Dr. Jayr de Paiva Campello, por tudo que me ensinou, e por ter permitido que fizesse parte do corpo docente deste Instituto.
- a Diretoria do Instituto de Química da Unicamp, nas pessoas dos Profs. Drs. Giuseppe Cilento e Aécio Pereira Chagas, pelas facilidades concedidas.
- a todos do Instituto de Química que colaboraram na minha formação.
- aos colegas pós-graduandos, que sempre proporcionaram um bom ambiente de trabalho.
- a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de São Paulo, que no ano de 1975 me confiou uma bolsa de estudos, a qual me introduziu na carreira científica.
- a FINEP pelo apoio financeiro, que permitiu o desenvolvimento deste trabalho.

RESUMO

Foram determinadas as variações de entalpia padrão ($\Delta_R H^\ominus$) correspondentes à reação:



onde $n = 1$ para $M = Zn$ e Cd , $n = 2$ para $M = Hg$ e $DA =$ diacetamida, fazendo-se uso de técnicas calorimétricas em solução. Com os dados de entalpia padrão de formação dos sais metálicos e da DA , foram obtidas as entalpias padrão de formação dos adutos na fase sólida ($\Delta_f H^\ominus$). As energias reticulares de caráter covalente ($\Delta_M H^\ominus$) e caráter iônico ($\Delta_I H^\ominus$), além da entalpia de ligação doador-receptor ($\Delta_L H^\ominus$), que são definidas por:



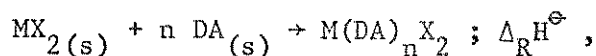
foram também determinadas a partir das entalpias de sublimação dos reagentes.

Através dos espectros de massa, pontos de fusão e dados de termogravimetria, observou-se que os adutos parecem não existir fora do estado sólido.

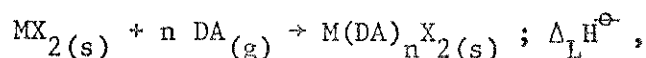
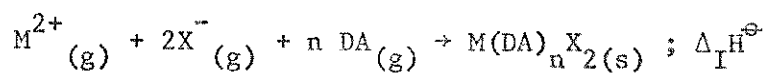
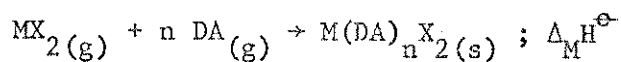
Procurou-se discutir as correlações entre os dados termoquímicos de espectroscopia vibracional.

SUMMARY

Standard enthalpies ($\Delta_R H^\ominus$) were determined by solution calorimetric techniques, for the reaction type defined by:



where $n = 1$ for $M = Zn$ and Cd , $n = 2$ for $M = Hg$, and diacetamide (DA). From the known standard enthalpies of formation of metal salts and ligand, the standard enthalpies of formation of the adducts in the solid phase were obtained ($\Delta_f H^\ominus$). The lattice energies of covalent character ($\Delta_M H^\ominus$) and of ionic character ($\Delta_I H^\ominus$) as well as the donor-acceptor bond enthalpy, which are defined by:



were also determined from the enthalpies of sublimation of the reactants.

Mass spectra, melting points and thermograms suggests that the adducts exist only in the solid state.

Correlations between thermochemical and vibrational spectroscopic data are discussed.

Símbolos e Abreviações

ΔH	=	variação de entalpia
$\Delta_f H^\ominus$	=	entalpia padrão de formação
$\Delta_R H^\ominus$	=	entalpia de reação na fase sólida
$\Delta_I H^\ominus$	=	entalpia reticular iônica
$\Delta_M H^\ominus$	=	entalpia reticular de van der Waals
$\Delta_L H^\ominus$	=	entalpia de ligação
$\Delta_S^g H^\ominus$	=	entalpia de sublimação
\ominus	=	designação de função padrão
DA	=	diacetamida
$\Delta_H H^\ominus$	=	entalpia de hidrólise
$\Delta_g H^\ominus$	=	entalpia de reação na fase gasosa
(s)	=	estado sólido
(l)	=	estado líquido
(g)	=	estado gasoso
(sol)	=	em solução
EtOH	=	etanol
DDE	=	1,2 dicloroetano
Q_{obs}	=	calor observado
L_{eft}	=	deslocamento medido em mm devido a processo de dissolução de sólidos
L_{calib}	=	deslocamento medido em mm devido a calibração elétrica.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
I. INTRODUÇÃO	9
II. PARTE EXPERIMENTAL	
II.1. Purificação dos Solventes	
a) Etanol e Éter-etílico	14
b) Anidrido Acético	14
c) 1,2-Dicloroetano	14
II.2. Sais Metálicos - Preparação e Purificação	
a) Cloreto de Zinco	14
b) Brometo de Zinco	15
c) Iodeto de Zinco	15
d) Cloreto de Cádmiio	15
e) Brometo de Cádmiio	15
f) Iodeto de Cádmiio, Cloreto e Brometo de Mer- cúrio	16
II.3. Preparação do Ligante	16
II.4. Preparação dos Complexos	
a) Compostos de Zinco ($ZnDAX_2$; $X=Cl, Br, I$)	19
b) Compostos de Cádmiio ($CdDAX_2$; $X=Cl, Br, I$)	19
c) Compostos de Mercúrio ($Hg(DA)_2X_2$; $X=Cl, Br$)	19
II.5. Análise Elementar	20
II.6. Métodos Instrumentais	
a) Ponto de Fusão	20
b) Termogravimetria	21
c) Medidas de Condutância	21
d) Espectro de Massa	22
e) Espectro Vibracional	22
II.7. Métodos Instrumentais com Fins Termoquímicos	
a) Sistema Calorimétrico de Precisão LKB-8700-2	23
b) Cálculo de ΔH na Dissolução dos Sólidos	25
III. RESULTADOS E DISCUSSÃO	
III.1. Medidas Físicas e Resultados Analíticos	
a) Ponto de Fusão	29
b) Análise Elementar	30
c) Termogravimetria	30
d) Espectro de Massa	35

e) Medidas de Condutância	35
III.2. Medidas Termoquímicas	
a) Entalpia Padrão de Reação na Fase Sólida; $\Delta_R H^\ominus$	42
b) Entalpia Padrão de Formação da Diacetamida .	49
c) Entalpia Padrão de Formação dos Compostos de Adição ($\Delta_f H^\ominus$)	51
d) Entalpia Reticular de van der Waals ($\Delta_M H^\ominus$) .	52
e) Entalpia Reticular Iônica ($\Delta_I H^\ominus$)	55
f) Entalpia de Ligação ($\Delta_L H^\ominus$)	57
III.3. Espectro Vibracional	
a) Espectro Vibracional na Faixa de 4000 a 400 cm^{-1}	61
b) Espectro Vibracional na Faixa de 500 a 150 cm^{-1}	67
IV. DISCUSSÃO GERAL	71
V. CONCLUSÕES	75
VI. BIBLIOGRAFIA	76
VII. APÊNDICE: DADOS TERMOQUÍMICOS	82

ÍNDICE DAS FIGURAS

	<u>Página</u>
Figura 1. As formas de cristalização da diacetamida	12
Figura 2. Espectro de massa da diacetamida	18
Figura 3. Esquema das unidades que compõem o sistema LKB-8700	24
Figura 4. Modelos de ampôlas	26
Figura 5. Curvas de dissolução correspondentes a processos endotérmicos e exotérmicos	27
Figura 6. Correspondência linear entre o calor experimental observado e o número de moles dissolvido ..	28
Figura 7. Curvas de termogravimetria medidas para os compostos de zinco	32
Figura 8. Curvas de termogravimetria medidas para os compostos de cádmio	33
Figura 9. Curvas de termogravimetria medidas para os compostos de mercúrio	34
Figura 10. Espectro de massa do composto $ZnDACl_2$	36
Figura 11. Espectro de massa do composto $Hg(DA)_2Cl_2$	37
Figura 12. Entalpia de dissolução de $ZnCl_2$ em etanol	45
Figura 13. Entalpia de dissolução da diacetamida em solução etanólica	46
Figura 14. Entalpia de dissolução da espécie $ZnDACl_2$ em etanol	46
Figura 15. Espectro vibracional na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} para o composto $ZnDACl_2$	65
Figura 16. Espectro vibracional na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} para o composto $Hg(DA)_2Cl_2$	66
Figura 17. Espectro vibracional na faixa de 500 a 150 cm^{-1} para o composto $ZnDACl_2$	68
Figura 18. Espectro vibracional na faixa de 500 a 150 cm^{-1} para o composto $Hg(DA)_2Cl_2$	69

I. INTRODUÇÃO

Dentre os vários compostos receptores de pares eletrônicos, os haletos dos metais zinco, cádmio e mercúrio têm sua química de coordenação intensamente estudada nos últimos anos (1).

A interação destes ácidos com moléculas doadoras neutras dá origem a novas espécies caracterizadas por possuírem estabilização pouco dependente da energia reticular, denominadas adutos ou complexos moleculares (2). A formação destas espécies de adição implica na expansão do número de coordenação do átomo receptor associada a um ganho de energia. Assim, ganham destaque na interação os aspectos estrutural e energético, que se comprometem a caracterizar a nova espécie sob prismas diferentes, porém complementares. Muito se tem feito no campo estrutural, contudo, o aspecto energético carece de dados quantitativos que somados aos dados estruturais façam surgir racionalizações qualitativas satisfatórias a respeito da estabilidade e reatividade destes compostos.

Sob número de oxidação dois, os metais da família IIB adquirem configuração d^{10} (3), que é estericamente simétrica e, considerando que a complexação não altera significativamente tal distribuição, não há para o átomo central estabilização por campo cristalino (4). Desta forma, a estequiometria de coordenação fica comprometida com outros fatores, tais como tamanho do átomo receptor, forças eletrostáticas e covalentes (3), além do tipo do átomo doador (2) e efeitos estéricos.

A química dos elementos zinco e cádmio são similares, sendo que seus sais e adutos apresentam estruturas semelhantes, no geral tetraédricas (2,5,6), mas em alguns casos octaédricas (2). Já o mercúrio demonstra forte tendência de coordenar-se sob baixo número. Fisher e Drago (7) determinando os parâmetros E e C para

vários compostos de adição dos metais da família, propõem que tais discrepâncias de comportamento são consequências das diferenças em energia dos níveis de coordenação dos íons, diferenças estas que favorecem a estabilização de determinadas geometrias moleculares. Não são considerados fatores estéricos.

O cátion zinco(II) é um ácido de relativa dureza (4), sendo a priori, esperado uma razoável tendência em coordenar-se com bases que possuam por sítios de doação átomos dos elementos oxigênio, nitrogênio, entre outros. Dos vários adutos isolados (8-19), estruturas tetraédricas e octaédricas são identificadas, sendo tais estruturas independentes do tipo de átomo doador. Isto contradiz a hipótese de Orgel (20) que prediz a geometria dos adutos em função do átomo doador. Excetuando-se o fluoreto de zinco, os demais haletos demonstram propriedades típicas de compostos covalentes. Em todos os casos, a geometria em torno do metal é tetraédrica, sugerindo ainda os dados de raios-X a presença de pontes de haletos (3).

O cádmio mostra o mesmo dualismo de coordenação que o zinco. Contudo, coordenação seis torna-se muito mais pronunciada na sua forma divalente, o que pode ser justificado pelo seu raio iônico (92 pm) (3) e não pelos seus níveis eletrônicos s , p e d mais externos, que a priori favorecem estruturas tetraédricas (7). É um ácido bem menos duro que o zinco, possuindo estruturas octaédricas em compostos cujos análogos de zinco são tetraédricos (21-23). Seus haletos são também covalentes (com exceção do fluoreto), com geometria octaédrica, sendo duas unidades metálicas unidas por pontes de haleto (3).

O mercúrio mostra pouca tendência de estabilizar estruturas em que o número de átomos coordenantes excede a quatro, sendo comum estabelecerem-se sistemas lineares e tetraédricos. Inte-

rações dos haletos de mercúrio com bases orgânicas onde as pontas de doação são átomos como nitrogênio e oxigênio, são fracas a ponto de não alterarem significativamente a estrutura do sal reagente (21,24,25). Contudo fortes interações surgem com fosfinóxidos e arsinóxidos (2,6). Nestes casos, as ligações formadas estabelecem-se segundo tetraedros distorcidos. No estado divalente, o mercúrio é um ácido mole e da mesma forma que os haletos de zinco e cádmio, excetuando-se o fluoreto, os demais são de natureza intermediária entre iônica e covalente (1,3).

O fato de serem descritos compostos organometálicos, dialquilamínicos e alcóxidos dos três elementos (1,26), estão incluídos íons do tipo $\bar{C}R_3$, $\bar{N}R_2$ e $\bar{O}R$ no elenco de bases que se estabilizam por interação com os íons Zn(II), Cd(II) e Hg(II), sendo que em nenhum dos casos há formação de complexos moleculares, ou seja, as espécies que surgem da interação dos íons com estas bases, não podem ser enquadradas no conceito de Lindqvist (2).

Dos vários compostos que doam através de carbonilas, as imidas acíclicas, que são compostos de fórmula geral $R_1CONHCOR_2$, possuem muitos compostos de adição descritos com vários metais (23,27-31). Este laboratório tem dado especial atenção ao estudo da coordenação de ligantes imídicos, tendo sido isoladas espécies de adição com vários metais lantanídicos e de transição (27,32-35).

Das imidas acíclicas, a mais simples é a diacetamida ($R_1=R_2=CH_3$), que se apresenta como um ligante muito especial, devido suas várias possibilidades estruturais (36), (fig. 1). É possível sua estabilização segundo um dímero estável cis-trans (forma A), de simetria C_2 , que surge por recristalização em metanol, etanol, éter, clorofórmio, tetracloreto de carbono ou a partir de

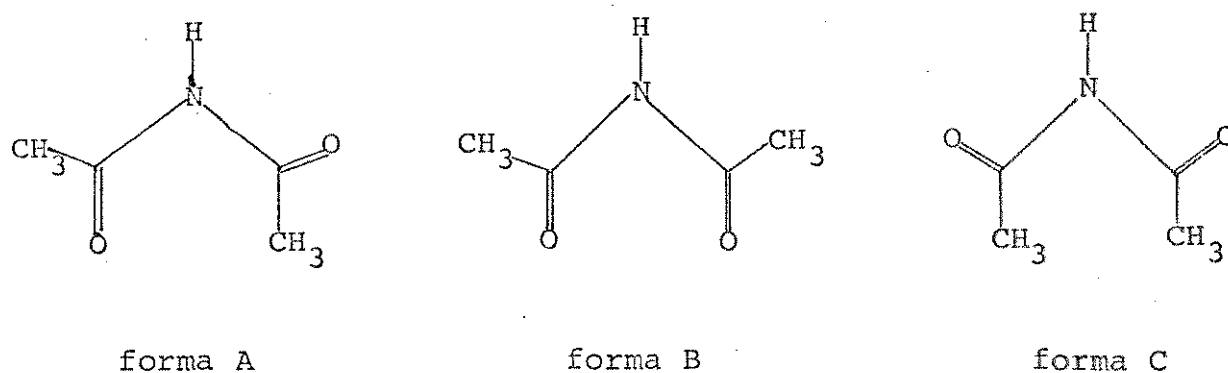


Fig. 1. As formas de cristalização da diacetamida.

sua forma fundida. Outra possibilidade de cristalização é um monômero trans-trans (forma B), de estabilidade menor que a forma dímera, que é obtida por cristalização em água e provavelmente existe em solução aquosa. É improvável que a diacetamida possa existir como um monômero na forma B, devido a sua forte tendência em dimerizar. Há também outra estrutura possível teoricamente, é predita muito instável (36), não sendo ainda isolada. A forma A é a mais estável das três, contudo o ligante pode estabilizar segundo a B, através de complexação, como sugerem estudos feitos tanto na fase sólida (9,27,32) quanto em solução (37).

Gentile, Shankoff e Carloto (9) descrevem a preparação das espécies de adição que surgem da interação da diacetamida com haletos da família IIB. Seu trabalho é estritamente estrutural, sendo discutidos dados de espectro vibracional na faixa 4000 a 600 cm^{-1} e raios-X que levaram os autores a concluir sobre a geometria dos adutos.

É interessante frisar, que os pesquisadores chegam a concluir a respeito da "força da interação" (parâmetro inteiramente relacionado com a entalpia de ligação), baseados em dados de in-

fravermelho. Embora inadequadas, correlações deste tipo (decrêscimo de frequência com a força da ligação), são comuns em muitos trabalhos (38-40) e como bem criticam Lindqvist e Zachrinson (41)"... que as correlações entre dados espectroscópicos e outras grandezas, inclusive as entalpias de interação, nem sempre ocorrem, mesmo quando comparadas nas mesmas condições ...", muito pouco se pode concluir da energia da interação a partir de dados provenientes de técnicas que não sejam calorimétricas.

A medida da variação de entalpia tem sido apontada como a melhor forma de se medir a "força da ligação" de interações do tipo doador-receptor (42-43), pois na medida de ΔH , os métodos termoquímicos são os mais exatos e precisos (44).

Com intuito de se obter dados termoquímicos que permitam melhor entendimento da interação dos haletos da família IIB com moléculas doadoras de P=O e C=O, este laboratório tem desenvolvido vários trabalhos de pesquisa (10,45). No momento estão em andamento estudos calorimétricos de adutos dos ligantes tribenzil fosfinóxido trietil fosfinóxido, N,N-dimetil acetamida, N,N-dimetil formamida. Nesta dissertação são apresentados e discutidos resultados obtidos do estudo da interação dos sais MX_2 (M = Zn, Cd, Hg; X = Cl, Br, I) com diacetamida. Os dados termoquímicos são discutidos em adição aos dados estruturais, já descritos na literatura (9).

II. PARTE EXPERIMENTAL

Devido a preparação dos compostos de adição exigir condições anidras e as medidas físicas carecerem de pureza química, procurou-se partir de reagentes e solventes realmente puros, sendo necessário em alguns casos, fazer-se preparações em laboratório, ao invés de se purificar produtos comerciais.

Neste capítulo, são descritas as técnicas de preparação e purificação dos sais, ligante, adutos e solventes, além de se especificar os métodos analíticos e a aparelhagem utilizados para testar a pureza de todos os compostos. Incluem-se também, todos os métodos instrumentais envolvidos em determinações calorimétricas e de espectro vibracional.

II.1. Purificação dos Solventes

a) Etanol e Éter-Etílico

O produto comercial Carlo Erba foi purificado segundo método descrito por Vogel (46), obtendo-se produtos anidros.

b) Anidrido Acético

O produto Fisher foi purificado por destilação simples, tomando-se a fração intermediária a 140°C .

c) 1,2-Dicloroetano

O solvente Carlo Erba foi lavado com solução aquosa de hidróxido de potássio e após extração, seco sobre P_2O_5 . A destilação final foi feita fracionadamente.

II.2. Sais Metálicos - Preparação e Purificação

a) Cloreto de Zinco

O sal de zinco foi preparado segundo método descrito por

Butler e Hamilton (47). Cloreto de hidrogênio provindo de gerador é borbulhado por duas horas em éter anidro que contém zinco metálico Merck seco e livre de óxido. O sal produzido pela oxidação do metal é obtido puro por evaporação do solvente em linha de vácuo e, devido sua alta higroscopicidade, é mantido em ambiente anidro sob atmosfera de gás inerte.

b) Brometo de Zinco

Carbonato de zinco Carlo Erba é tratado com ácido bromídico concentrado, até que o pH da mistura alcance a faixa de 6 a 7 unidades. Filtra-se em placa porosa, com intuito de se eliminar sólidos provenientes da precipitação de carbonatos, sendo o filtrado concentrado e o sal obtido mantido em ambiente anidro, na presença de nitrogênio gasoso.

c) Iodeto de Zinco

O produto comercial Carlo Erba é seco a vácuo, mantendo-se o sal em ambiente anidro.

d) Cloreto de Cádmi

O sal comercial Carlo Erba, foi purificado segundo método descrito por Christow (48). $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ é tratado com cloreto de acetila a temperatura ambiente. O tratamento durou doze horas, sendo mantida intensa agitação. Excesso de desidratante é removido por filtração a vácuo, em placa porosa. O sólido, agora desidratado, é seco a vácuo com aquecimento esporádico e mantido sob atmosfera de gás inerte.

e) Brometo de Cádmi

Preparado de modo análogo ao sal de zinco, partindo-se de carbonato de cádmio, Carlo Erba PA.

f) Iodeto de Cádmiio, Cloreto e Brometo de Mercúrio

Os produtos comerciais Carlo Erba e Fisher (para os sais de mercúrio) foram secos a vácuo e mantidos em ambiente anidro.

Todos os sais preparados ou purificados tiveram seu teor de metal testados via titulação complexométrica, cujos métodos são descritos a seguir, sendo os resultados apresentados na tabela 1.

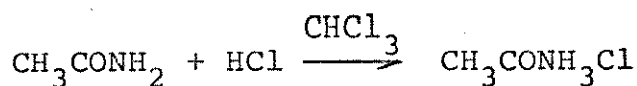
Tabela 1. Análise de metal dos sais preparados e purificados.

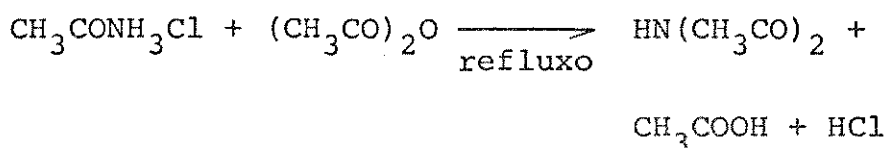
Sal	% Calculado	% Observado
ZnCl ₂	47,97	47,93
ZnBr ₂	29,02	29,02
ZnI ₂	20,48	20,62
CdCl ₂	61,32	61,49
CdBr ₂	41,29	41,10
CdI ₂	30,69	30,74
HgCl ₂	73,88	73,56
HgBr ₂	55,66	55,90

II.3. Preparação do Ligante

A diacetamida foi preparada segundo método descrito por Polya e Tardrew (49) com pequenas alterações que fizeram com que o rendimento aumentasse de dez para trinta e cinco por cento.

O processo é descrito pelas equações:





Acetamida é dissolvida em clorofórmio seco e transformada em seu cloridrato por reação em solução com cloreto de hidrogênio que é borbulhado desde o gerador. O cloridrato é separado do meio de reação por filtração em placa porosa e a seguir seco a vácuo. Na segunda etapa, o sólido é dissolvido em anidrido acético anidro e ambos refluxados por seis horas. Uma primeira purificação é feita quando a diacetamida é destilada a temperatura superior a 200°C, purificação que se completa após seguidas recristalizações em éter seco.

A identificação do ligante foi feita através de ponto de fusão, 79°C, espectro de massa (fig. 2) e ressonância magnética nuclear (ppm 2,30, singlet, correspondente aos seis protons dos grupos - COCH₃; ppm 9,80, longo, devido ao grupo - NH). Os dados observados são concordantes com os da literatura (50).

II.4. Preparação dos Complexos

Em todas as preparações procurou-se trabalhar sob condições anidras. Para tal, usou-se balões de fundo redondo com 100 ml de volume e boca esmerilhada 24/40. Os balões eram unidos à linha de vácuo através de juntas terminais com torneira e os solventes e reagentes só eram transferidos depois do balão ser sujeito a vácuo por cerca de duas horas e aquecido esporadicamente para eliminar a adsorção superficial de umidade que se retém no vidro. A agitação foi sempre magnética. Em preparações que estavam envolvidos sais de zinco e cádmio, partiu-se de um grama de sal e dois grammas para os de mercúrio. O ligante foi sempre em alonga com junta igual a do balão e adicionado em quantidades

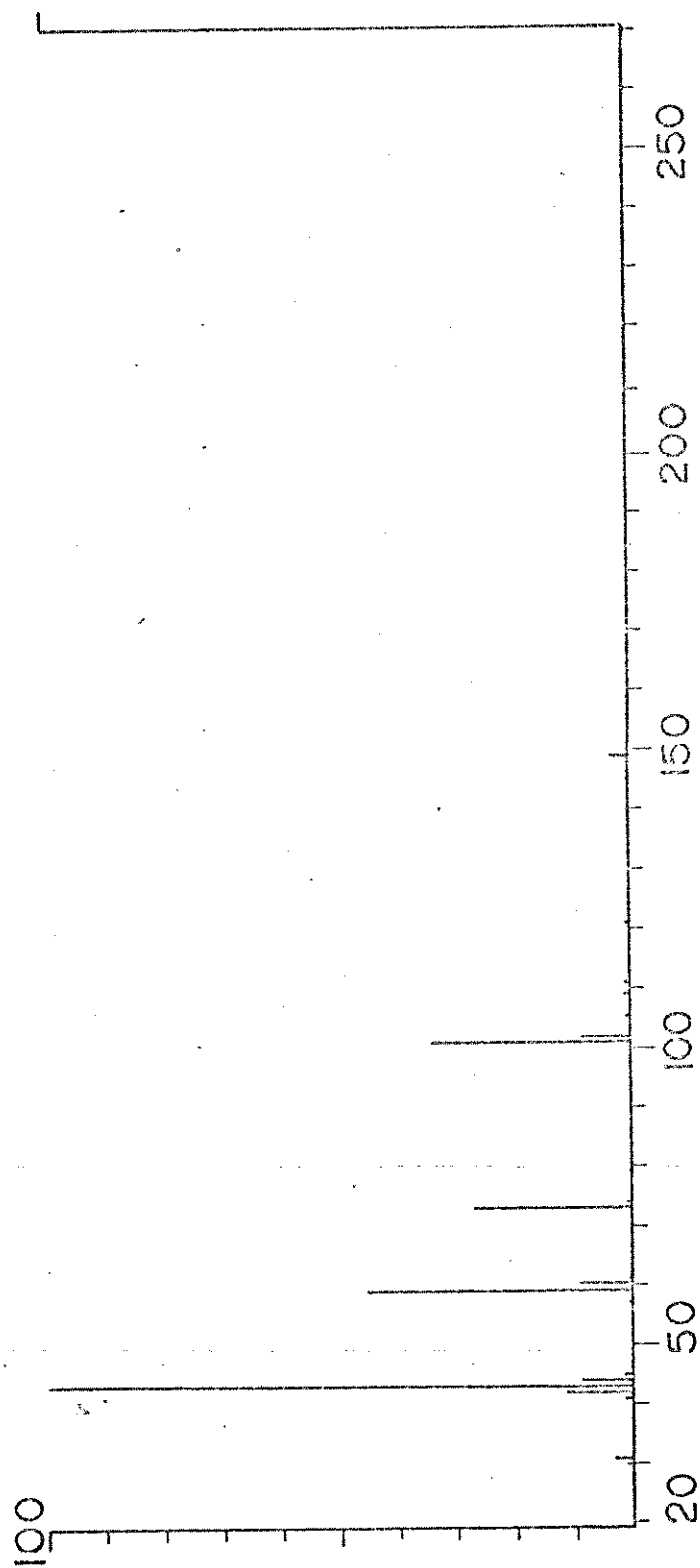


Fig. 2. Espectro de massa da diacetamida.

que definissem perfeitamente a estequiometria da reação. Em todos os casos, os sais foram pesados em câmara-seca e as transferências de material feitas sob intensa corrente de nitrogênio, previamente seco. Os solventes foram sempre adicionados através de seringas de vidro.

a) Compostos de Zinco ($ZnDAX_2$; X = Cl, Br, I)

O sal de zinco é pesado e transferido quantitativamente ao balão. Éter-etílico é então adicionado (20 ml) e a mistura agitada até a total solubilização do sal. Após isto adiciona-se o ligante em quantidades que satisfaçam a estequiometria 1:1. Poucos minutos após a adição do ligante, o aduto precipita, sendo que o tempo de precipitação aumenta do cloro para o iodo. O composto é então filtrado a vácuo em placa porosa e seco.

b) Compostos de Cádmiio ($CdDAX_2$); X = Cl, Br, I)

Solução etanólica concentrada é preparada para cada um dos sais, sendo o ligante adicionado à solução em quantidades correspondentes a equimolaridade em relação a massa de sal. A mistura é agitada por duas horas. Após este período, o solvente é evaporado parcialmente e éter etílico é adicionado. O balão é levado ao congelador, onde os compostos começam a cristalizar após dez dias. Depois de surgirem os primeiros cristais, satura-se ainda mais a solução e adiciona-se éter. A cristalização torna-se completa após mais dez dias. O sólido assim obtido é filtrado a vácuo em placa porosa e seco.

c) Compostos de Mercúrio ($Hg(DA)_2X_2$; X = Cl, Br)

O mesmo procedimento de preparação dos compostos de cádmio é levado a efeito para os compostos de mercúrio, excetuando-se o fato da estequiometria da reação ser 1:2. Assim, o dobro de mo-

les do ligante é misturado a solução que possui o número de moles contidos em dois gramas de sal puro.

II.5. Análise Elementar

Os compostos preparados foram caracterizados por análises elementares de metal e haleto. O composto de cloreto de cádmio, por não ser descrito, teve seu percentual de nitrogênio determinado, em adição aos de metal e haleto.

As análises de metal, foram feitas via titulação complexometricamente com EDTA; segundo métodos propostos por Schwarzenbach (51) e Flaschka (52). Nos casos em que o íon Hg(II) foi analisado, a titulação teve seu ponto final determinado espectrofotometricamente, utilizando-se o espectrofotometro Metrohn-Herisau modelo E 1009, devido a dificuldade de obtê-lo de modo visual.

Os percentuais de haleto foram determinados potenciométricamente com nitrato de prata, como descreve Zigerling (53). Os compostos de mercúrio, foram tratados com zinco metálico livre de óxido antes de serem titulados, visto pouco se ionizarem em solução, o que causava resultados sempre baixos em relação aos percentuais calculados.

A análise de nitrogênio foi feita segundo método de Kjeldahl (54), acrescido das modificações propostas por Ogg (55) e Vogel (56), que tornam a análise mais segura.

II.6. Métodos Instrumentais

a) Ponto de Fusão

Os intervalos de fusão dos compostos foram obtidos no aparelho Reichert. Devido serem todos os adutos pouco sensíveis a umidade, foi possível operar em placas comuns.

b) Termogravimetria

Fez-se análise termogravimétrica com intuito de se estudar o mecanismo de decomposição térmica dos adutos, além de obter informações analíticas.

As medidas foram tomadas, utilizando-se a termobalança Perkin Elmer modelo TGS-1, equipada com uma eletrobalaça Cahn RG. Em todos os casos, a velocidade foi mantida a $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, e as massas, sempre próximas a 1 mg, as quais foram pesadas diretamente na termobalança em cadinhos de platina. A faixa de aquecimento, manteve-se constante para os compostos de Zinco e Cádmió (até 900K , temperatura limite do aparelho), e sensivelmente reduzida para os compostos de mercúrio, em função de sua volatilidade característica. O forno foi sempre mantido sob corrente de gás nitrogênio, de procedência White Martins, com fluxo de $25\text{ ml}/\text{min}$. Todas as temperaturas que caracterizavam perda de massa, foram corrigidas, devido a não linearidade do termopar do sistema. A calibração foi realizada com base nas temperaturas Curie, de vários materiais ferromagnéticos.

c) Medidas de Condutância

Medidas de condutância foram tomadas não só para os compostos de adição, como também para todos os sais metálicos puros, nos solventes dos respectivos ciclos, com intuito de se ter informações do comportamento eletrolítico de todas as espécies envolvidas. Todos os valores foram tomados a 25°C em uma ponte Konduktoskop Metrohm E 365B, a qual se acoplou uma cela de constante igual a $0,0875\text{ cm}^{-1}$.

Os solventes utilizados, 1,2 dicloroetano e etanol, foram prévia e rigorosamente desidratados, segundo os métodos já apresentados, e suas condutâncias lidas. O álcool etílico apresen-

tou o valor $5,0 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ e o segundo solvente $2,5 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$. Tais resultados estão dentro da faixa de condutância especificada como adequada (57).

d) Espectros de Massa

Obteve-se o espectro de massa do ligante, visando caracterizá-lo, e dos compostos preparados, no sentido de se ter idéia da sua existência ou não na fase gasosa. O aparelho utilizado foi o Espectrofotômetro Finnigan 1015 S/L de deflexão quadropolar, sendo a energia da fase eletrônica na faixa de 20 eV, e a temperatura que as amostras foram sujeitas quando injetadas, sempre 40°C superior às respectivas temperaturas de fusão.

e) Espectro Vibracional

Tanto para o ligante como para os compostos foram obtidos espectros de absorção na região do infravermelho, na faixa de 4000 a 150 cm^{-1} . Para tal utilizou-se dois espectrofotômetros. O aparelho Perkin-Elmer modelo 337 forneceu os espectros na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} . Todos estes espectros foram medidos entre placas de KBr polido, e em duas secções. A primeira definida na faixa de 4000 a 1300 cm^{-1} , tinha fluorolube (Fisher) como emulsificante. A segunda, medida na faixa de 1300 até 400 cm^{-1} , usou-se nujol (destilado a vácuo sobre sódio metálico), como emulsionante.

O aparelho Perkin-Elmer modelo 180, foi utilizado para se medir os espectros na faixa de 500 a 150 cm^{-1} . O emulsionante em todos os casos foi nujol, e a emulsão mantida entre celas de polietileno denso sólido. Em todas as medidas, foi necessário compensar-se o feixe de referência, com um segundo par de celas do mesmo material, contendo somente emulsionante.

II.7. Métodos Instrumentais com Fins Termoquímicos

A medida da entalpia de reação de formação dos adutos na fase sólida é fundamental neste trabalho.

Sua determinação foi possível por aplicar-se a Lei de Hess em um ciclo de três etapas, onde sólidos puros são diluídos em solventes ou soluções adequados, como descrito no capítulo III.

O sistema utilizado na determinação das entalpias correspondentes a cada uma das etapas foi LKB-8700-2, que passa a ser discutido.

a) Sistema Calorimétrico de Precisão LKB-8700-2

As medidas de efeito térmico causado por dissolver-se uma quantidade conhecida de sólido em um dado solvente, foram feitas utilizando-se o sistema calorimétrico LKB-8700-2 acoplado a uma unidade registradora Goerz Eletro modelo Servogor-S.

O calorímetro em descrição é isoperibólico, ou seja, em seu regime ideal de trabalho, o fluxo de calor devido a processos químicos e/ou físicos é nulo ou constante e próximo de zero.

A figura 3 apresenta esquematicamente as unidades que compõem o sistema (58).

O vaso calorimétrico (1) é construído em vidro "Pyrex", e possui capacidade para 100 ml. Encontram-se no interior do vaso um termistor (2) de 2000Ω , com coeficiente de temperatura $-80 \Omega K^{-1}$ a 298 K, uma resistência de aquecimento de 50Ω (3) e um agitador de ouro (5) cujas hélices (6) permitem o encaixe de uma ampola de vidro cilíndrica que contém a substância. Quando o sistema estiver em equilíbrio térmico e desejar-se quebrar a ampola, mecanicamente aperta-se o agitador, o qual pressiona a ampola contra um "dedo" de safira (7) que está fixo ao fundo do vaso calorimétrico.

O equilíbrio térmico é alcançado ao colocar-se o vaso ca

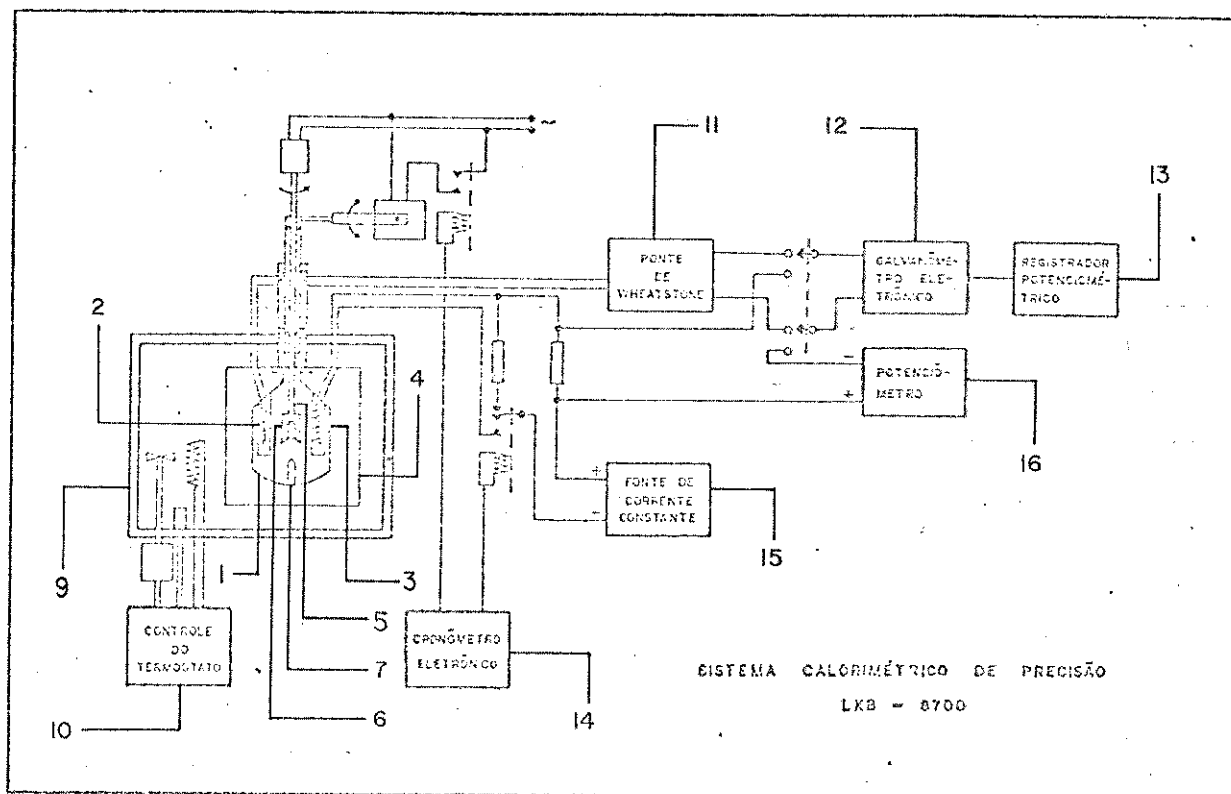


Fig. 3. Esquema das Unidades que compõe o sistema LKB-8700.

lorimétrico em um cilindro de bronze (4), onde uma "camisa" de ar envolve a unidade de vidro. O recipiente de bronze é então mergulhado em um termostato contendo água (9), cuja temperatura pode ser mantida constante a $0,001^{\circ}\text{C}$ por vários dias (52). Esta estabilidade é governada por um controlador proporcional (10) e também por se usar um segundo termostato externo a 24°C (Heto, mod. Hetherm), não mostrado no esquema, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por um terceiro termostato com unidade de refrigeração Braun (modelo Frigomin", a 18°C).

O termistor 2 é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone (11) (seis décadas, de 0,01 a 6111,11 Ω), ligado a um galvanômetro eletrônico (12) marca Hewlett-Packard (modelo 4194), cuja saída está acoplada a um registrador (13) (Goiers Eletro).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio do resistor (3), cronômetro eletrônico (14) e uma fonte de corrente (15)

(mais estável do que 1:50000, potência de saída regulável entre 20 e 500 mw (52). A medida da resistência de (3) é feita pelo potenciômetro (16), no intervalo de 0,99000 a 1,01199v, com precisão de 1:50000 (58).

Embora o calorímetro seja calibrado eletricamente com alta precisão, Jorge (45) testou todo o sistema medindo a entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)amino metano (THAM) em solução 0,1 molar de HCl, conforme indica a União Internacional de Química Pura e Aplicada. A média dos resultados encontrados, apresentou desvio padrão menor do que um por cento, sendo bem concordante com valores publicados por vários autores (59-64), incluindo o de Gunn (65), que é o valor recomendado pela IUPAC (66).

Especial cuidado deve ser tomado com a pureza dos solventes. Em todos os casos, utilizou-se 100 ml de solvente purificado como já descrito e escolhido em função do ciclo como justificado no próximo capítulo.

No que se refere a pesagem, todas as massas pesadas quer para fins calorimétricos, quer para fins analíticos, o foram na balança eletrônica Mettler ME-22, com precisão de 0,01 mg. Em casos que alguma espécie demonstrasse higroscopicidade, a transferência do material foi feito em câmara seca, utilizando-se ampolas vedadas adequadamente (Fig. 4).

b) Cálculo de ΔH na Dissolução dos Sólidos

A figura 5 mostra curvas de dissolução endotérmicas e exotérmicas de sólidos em solventes.

Usar-se-á o exemplo de entalpograma de dissolução endotérmico para se mostrar o método de cálculo dos efeitos térmicos observados, o qual se baseia nos trabalhos de Dickinson (67).

A linha 1 representa o sistema em equilíbrio a 25°C.

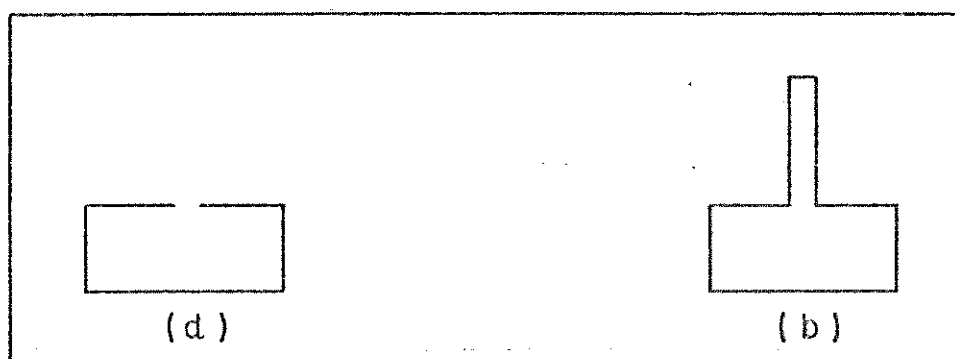


Fig. 4. Os modelos de ampolas, nos quais pesam-se sólidos ou líquidos envolvidos em medidas termoquímicas. (a) ampola apropriada para pesagem de material higroscópico. (b) ampola para material comum.

Quando a ampola é quebrada, a linha de base é deslocada para a esquerda, até que o efeito térmico causado pela dissolução termine e o sistema entre novamente em equilíbrio, o que é representado pela linha 2. A calibração é iniciada no ponto c da linha 2. Outra vez a linha de base é deslocada, mas no sentido oposto e o equilíbrio (linha 3) só é alcançado quando o efeito térmico causado pelo calor dissipado pelo resistor interno ao vaso cessa.

L_{eft} , é o deslocamento medido em mm, causado pela dissolução do sólido tomado quando as áreas (regiões enegrecidas da fig. 5.a) são iguais, da mesma forma que L_{calib} , que é o deslocamento causado por se passar uma corrente i , por um tempo t em um resistor de resistência R , é tomado.

Desde que L_{calib} representa o efeito Joule, que é obtido por:

$$Q_{calib} = R i^2 t \quad (\text{eq. 2.1})$$

então o efeito térmico causado pela dissolução será:

$$Q_{obs} = \frac{L_{eft}}{L_{calib}} R i^2 t \quad (\text{eq. 2.2})$$

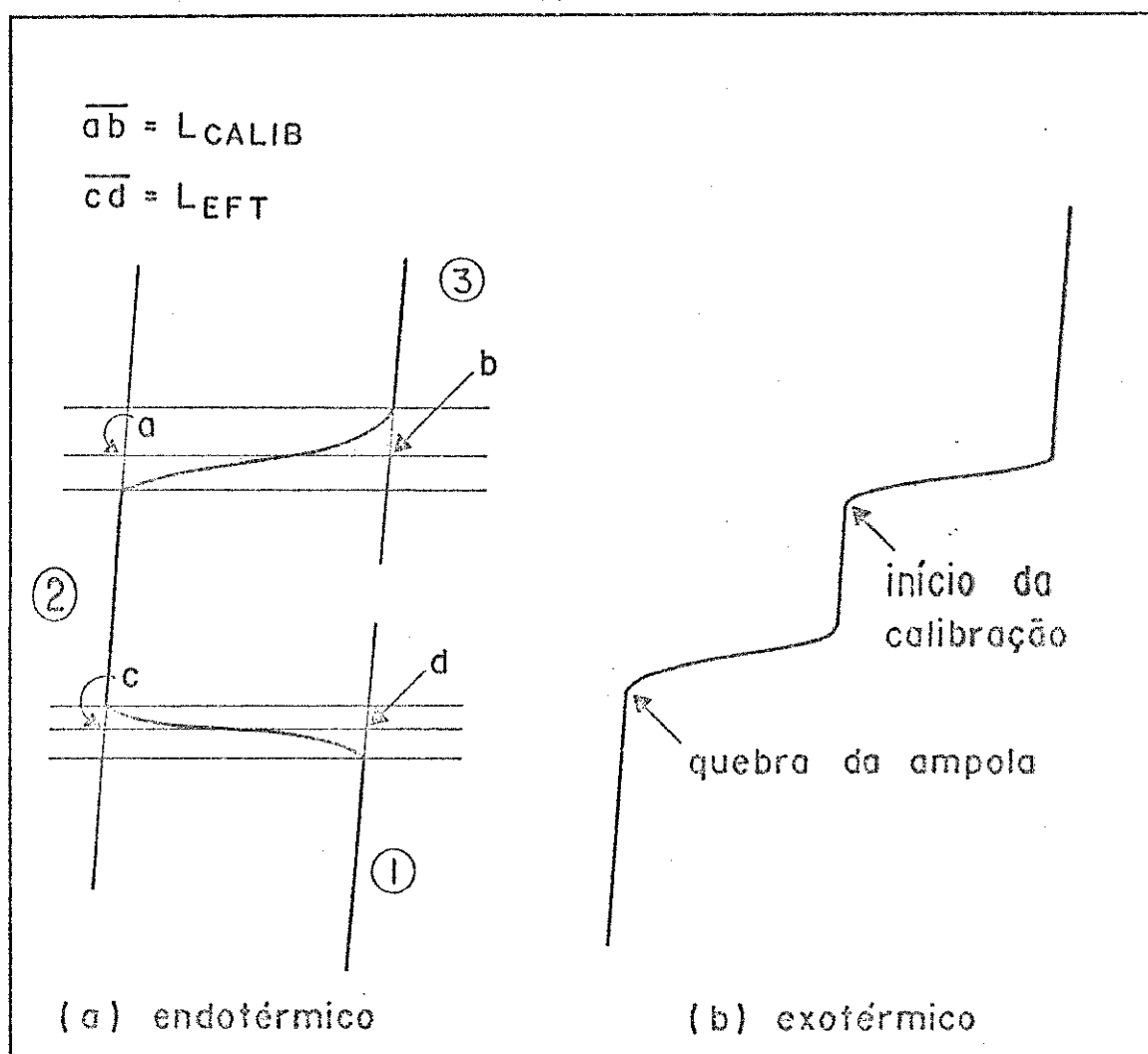


Fig. 5. Curvas de dissolução de reagentes correspondentes a (a) processo endotérmico, (b) processo exotérmico.

Desta forma o registrador tem sua escala diretamente calibrada em entalpia.

Como na faixa de massa em que a quantidade de um único soluto é insuficiente para saturar a solução, o efeito térmico total é relacionado com o número de moles do sólido dissolvido através da equação:

$$Q_{obs} = n \Delta H \quad (\text{eq. 2.3})$$

sendo que uma reta é esperada quando se grafa o efeito térmico observado contra o número de moles, de modo que o coeficiente angu-

lar desta reta é numericamente igual a variação de entalpia (fig. 6).

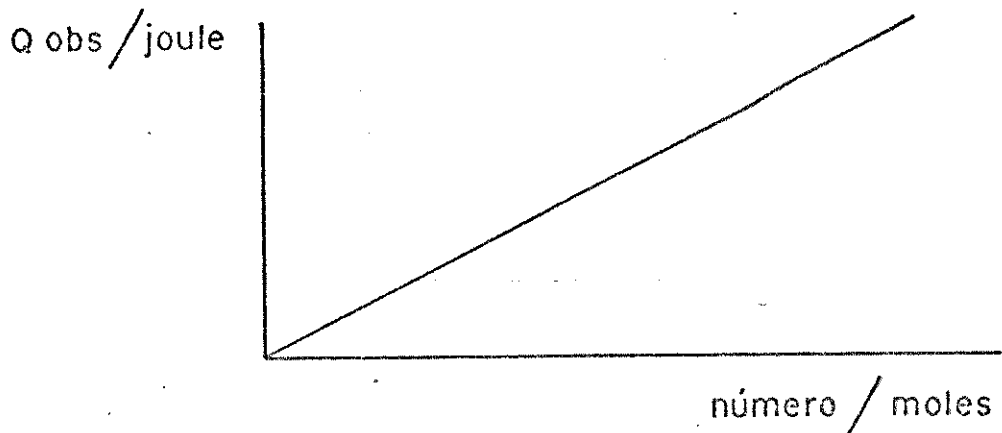


Fig. 6. Correspondência linear entre o calor observado pela dissolução e o número de moles de material dissolvido.

Em todos os casos, o coeficiente angular foi determinado através de mínimos quadrados, utilizando-se uma calculadora Texas (modelo SR-51-II) e as áreas destacadas nos entalpogramas foram obtidas através de um planímetro P20 Warszawa, modelo 10704.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados das medidas analíticas e termoquímicas executadas neste trabalho.

III.1. Medidas Físicas e Resultados Analíticos

Os métodos analíticos e instrumentais descritos no capítulo anterior, permitiram a caracterização e a tomada de várias propriedades físicas dos compostos de adição em estudo, os quais são de cor branca, inodoros, pouco sensíveis a umidade, termicamente instáveis e não eletrólitos em vários solventes.

a) Ponto de Fusão

Os intervalos de fusão estão apresentados na tabela 2. Vários compostos, como os de ZnI_2 , CdI_2 , $HgCl_2$ e $HgBr_2$, decompsaram-se após a fusão, devido a evaporação do ligante, o que demonstra que estes adutos são instáveis já no estado líquido.

Tabela 2. Temperatura de Fusão
dos Compostos

Composto	Temperatura °C
$ZnDACl_2$	147,0-148,0
$ZnDABr_2$	210,0-212,0
$ZnDAI_2$	192,0-194,0
$CdDACl_2$	>340,0
$CdDABr_2$	>340,0
$CdDAI_2$	143,0-144,0
$Hg(DA)_2Cl_2$	105,0-107,0
$Hg(DA)_2Br_2$	124,0-127,0

b) Análise Elementar

Os resultados provenientes das análises elementares de metal, haleto e nitrogênio são apresentados na tabela 3. Todas as determinações foram repetidas três vezes, com intuito de bem caracterizar os compostos.

Tabela 3. Análise Elementar dos Compostos

Composto	% Metal		% Haleto		% Nitrogênio	
	Calc.	Obser.	Calc.	Obser.	Calc.	Obser.
ZnDACl ₂	27,54	27,49	29,87	29,63	-	-
ZnDABr ₂	29,05	19,86	48,97	49,06	-	-
ZnDAI ₂	15,57	15,37	60,39	60,57	-	-
CdDACl ₂	39,53	39,49	24,97	25,03	4,93	5,06
CdDABr ₂	30,11	30,20	42,81	42,77	-	-
CdDAI ₂	24,05	24,07	54,31	54,19	-	-
Hg(DA) ₂ Cl ₂	42,34	42,30	14,96	14,89	-	-
Hg(DA) ₂ Br ₂	35,65	35,55	28,40	28,62	-	-

c) Termogravimetria

As análises termogravimétricas executadas fornecem informações da estabilidade térmica dos compostos, do modo que propõe Wendlant (68).

Embora os compostos demonstrem características próprias no que se refere ao percentual e ao intervalo de temperatura de perda de massa, é comum o fato dos termogramas apresentarem sempre duas etapas de decomposição. A primeira, corresponde para os compostos de zinco e cádmio a saída do ligante e, para os compostos de mercúrio a perda simultânea dos dois ligantes. Na segunda, os

Tabela 4. Análise Termogravimétrica dos Compostos de Adição.

Composto	Primeira Etapa			Segunda Etapa		
	Faixa de (°C) Temperatura	% Perda de Massa Calculado	Perda de Massa Observado	Faixa de (°C) Temperatura	% Perda de Massa Calculado	Perda de Massa Observado
ZnDACl ₂	182,0-243,0	42,59	41,0	399,0-467,0	57,41	56,9
ZnDABr ₂	210,0-244,0	30,98	29,3	361,7-480,5	61,02	59,3
ZnDAI ₂	173,0-201,5	24,06	23,5	338,0-373,0	75,94	75,5
CdDACl ₂	160,0-176,0	35,55	35,8	491,0-545,0	64,45	64,0
CdDABr ₂	92,0-166,0	27,09	27,5	460,6-525,9	72,91	71,8
CdDAI ₂	104,0-127,4	21,66	21,0	398,5-446,6	78,34	78,1
Hg(DA) ₂ Cl ₂	116,0-120,0	42,69	43,8	123,0-160,0	57,31	57,0
Hg(DA) ₂ Br ₂	91,0-121,0	35,94	36,6	139,7-169,6	64,06	63,7

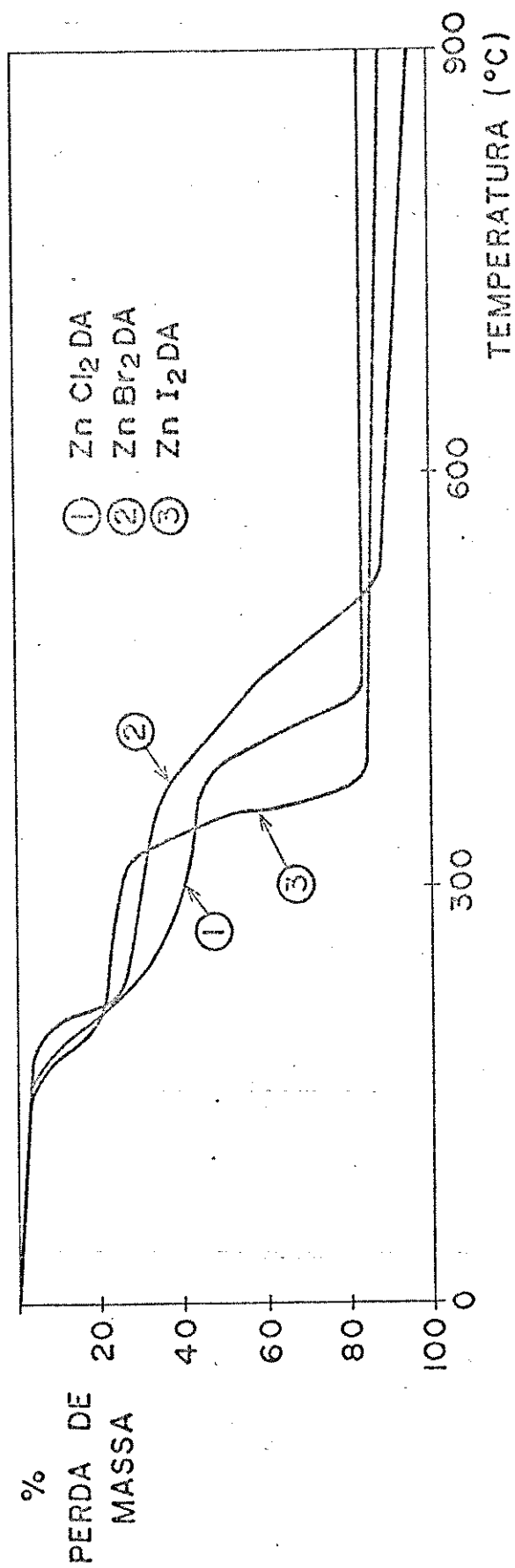


Fig. 7. Curvas de termogravimetria medidas para os compostos de zinco.

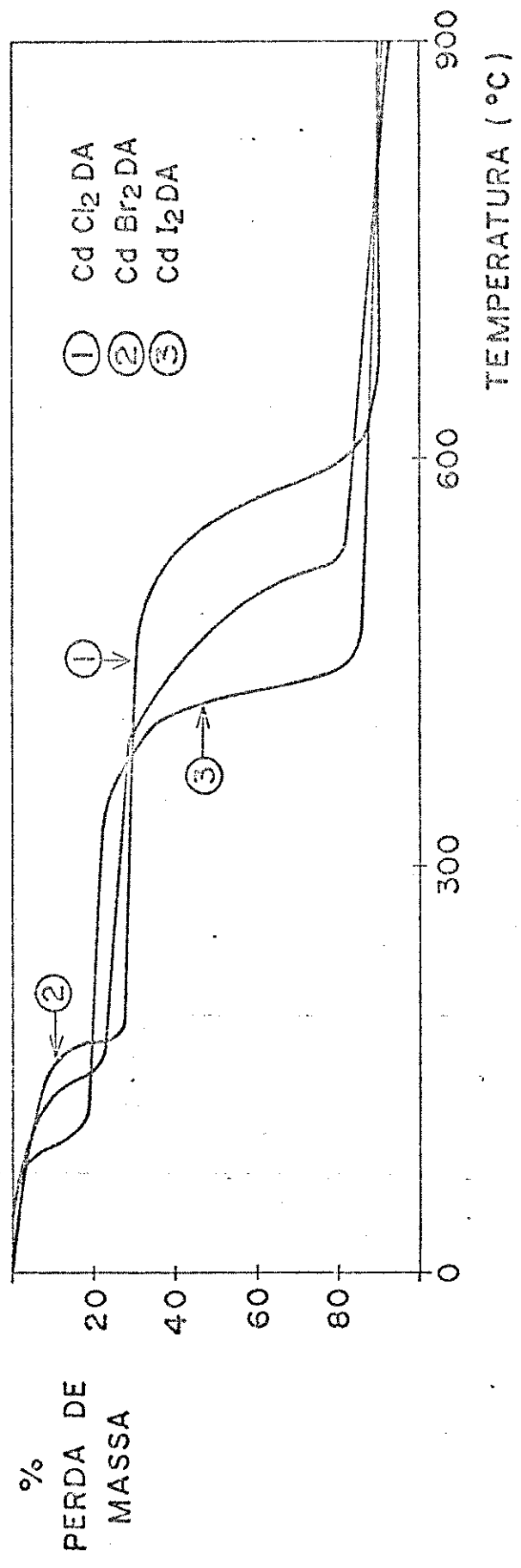


Fig. 8. Curvas de termogravimetria medidas para os compostos de Cadmio.

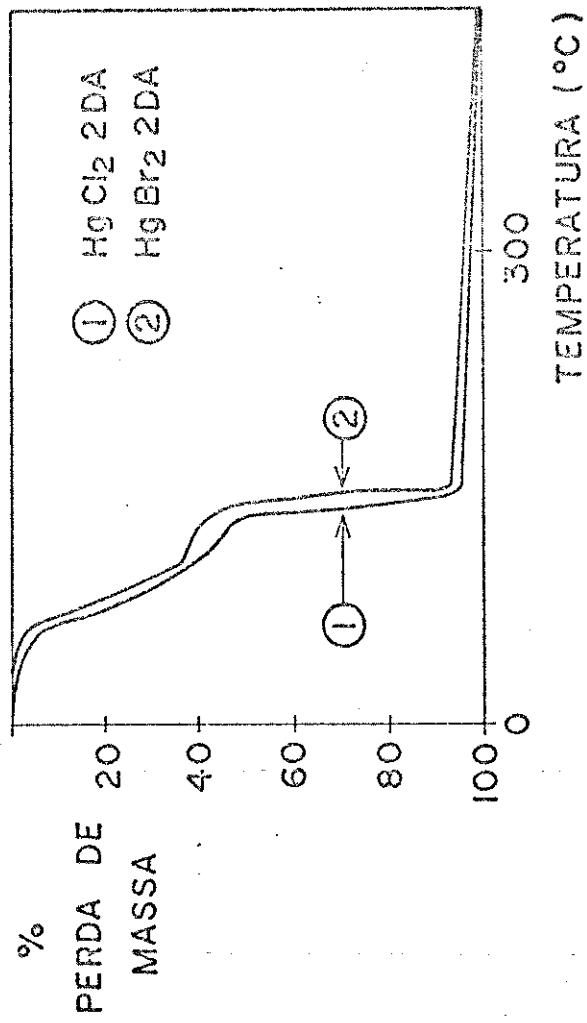


Fig. 9. Curvas de termogravimetria medidas para os compostos de mercúrio.

sais sublimam totalmente, sem deixar resíduos, excetuando-se o caso do aduto de $ZnCl_2$, onde há uma pequena massa residual.

Interessante característica apresentam os compostos de mercúrio. Quando o ligante é, N-(2-piridil-acetamida) (10), N,N-dimetil formamida (69), N,N-dimetil-acetamida (70), trifenil fosfinóxido (45), a perda do ligante é simultânea a sublimação do sal. No caso dos complexos com diacetamida, a saída do ligante é bem caracterizada, antes da saída do sal. Isto elimina a chance dos adutos existirem na fase gasosa.

A tabela 4 mostra os resultados obtidos por análise dos termogramas, e nas figuras 7, 8 e 9 estão as curvas de perda de massa para todos os compostos.

d) Espectro de Massa

A análise dos espectros de massa dos compostos de adição, indica a sua não existência na fase gasosa.

As espécies de adição dos sais zinco e cádmio, apresentam espectros idênticos ao do ligante, quando livre de coordenação, (fig. 9), cuja fragmentação já é discutida na literatura (71).

O espectro dos adutos de mercúrio, mostram picos que bem caracterizam as fragmentações da diacetamida e do sal, os quais ocorrem independentemente (fig. 10).

e) Medidas de Condutância

Medidas de condutância dos compostos em estudo nos solventes nitrometano e 2-propanol, são apresentados na literatura (9).

Durante este trabalho, tomou-se os valores de condutância não só dos adutos, como também dos sais puros, nos solventes etanol e 1,2 dicloroetano, que são os líquidos utilizados nos ci-

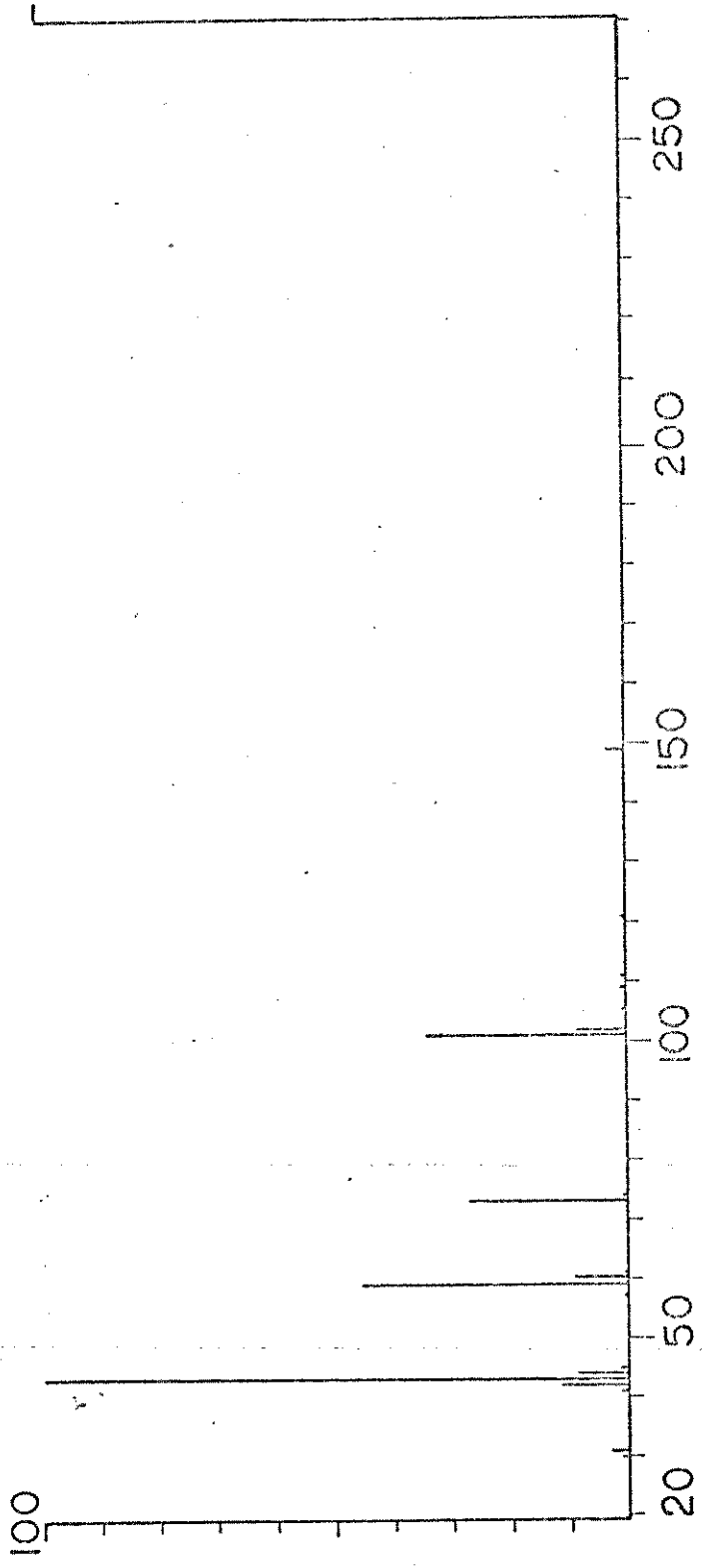


Fig.10. Espectro de massa do composto de $ZnCl_2$, o qual é tomado como representativo dos adutos de $ZnBr_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$, $CdBr_2$ e CdI_2 .

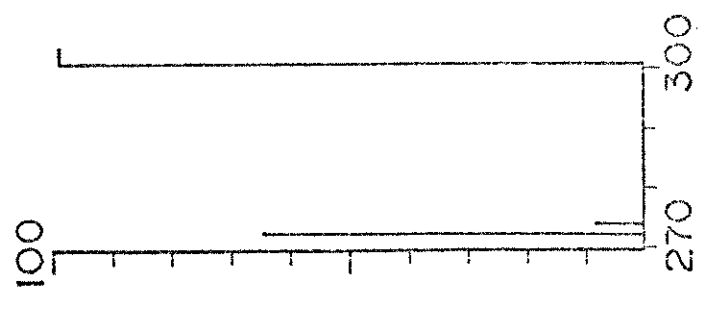
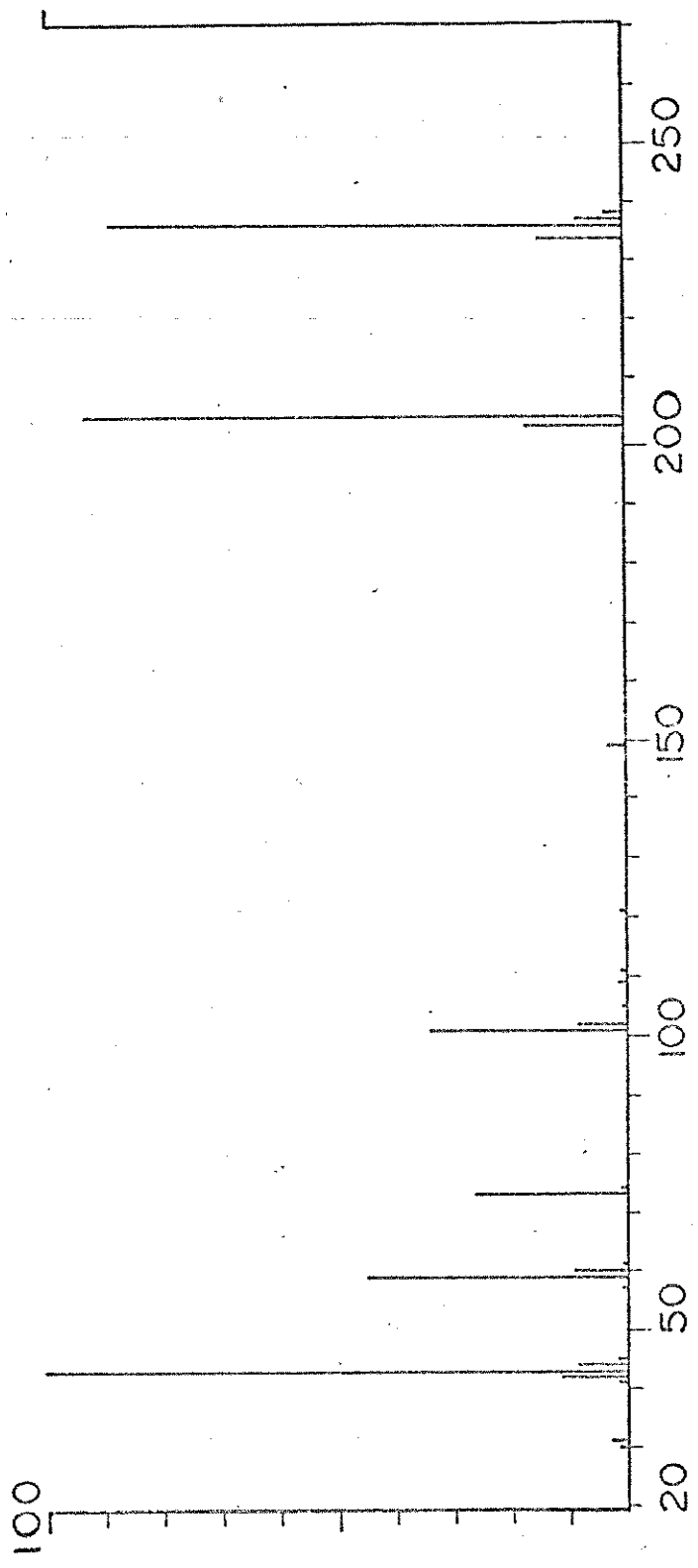


Fig. 11. Espectro de massa do composto $Hg(DA)_2Cl_2$.

Tabela 5. Dados de Condutância dos Sais Puros e dos Complexos
no Solvente do Ciclo Termoquímico a 25°C.

Sal	Concentração $\times 10^{-3}$	Condutância $-\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	Solvente	Complexo	Concentração $\times 10^{-3}$	Condutância $-\text{l} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
ZnCl ₂	1,16	$6,00 \times 10^{-2}$	Etanol	ZnDACl ₂	1,02	0,87
ZnBr ₂	1,03	$5,00 \times 10^{-2}$	Etanol	ZnDABr ₂	1,00	0,93
ZnI ₂	0,95	$8,70 \times 10^{-2}$	Etanol	ZnDAI ₂	1,01	2,43
CdCl ₂	1,08	$1,00 \times 10^{-1}$	Etanol	CdDACl ₂	0,98	0,99
CdBr ₂	1,01	$8,00 \times 10^{-1}$	Etanol	CdDABr ₂	1,00	3,25
CdI ₂	1,12	$6,20 \times 10^{-3}$	Etanol	CdDAI ₂	0,96	1,13
HgCl ₂	1,02	$1,78 \times 10^{-4}$	1,2 Dicloroetano	Hg(DA) ₂ Cl ₂	1,06	$8,42 \times 10^{-4}$
HgBr ₂	1,06	$4,00 \times 10^{-3}$	Etanol	Hg(DA) ₂ Br ₂	1,00	0,21

culos termoquímicos.

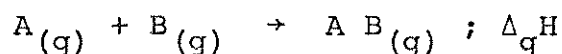
Os solventes, quando puros, tiveram suas condutâncias medidas e os valores, já apresentados no capítulo anterior, estão dentro dos critérios que propõe Geary (57).

Tanto adutos, quanto sais, demonstraram-se não eletrólitos, o que sugere um comportamento não iônico para os dois casos. Os valores das condutâncias e das concentrações estão grafados na tabela 5.

III.2. Medidas Termoquímicas

Em interações do tipo ácido-base de Lewis, a entalpia de reação na fase gasosa, tem sido sugerido ser a medida da "força da ligação" (43).

Uma equação química genérica, considerando-se A o ácido e B a base, seria:



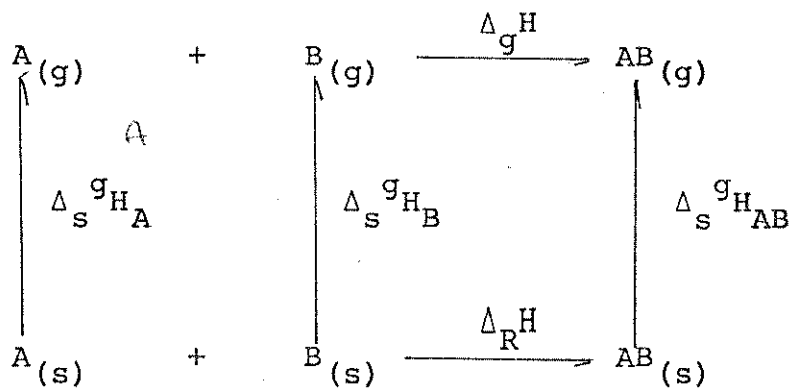
Contudo, a obtenção precisa deste parâmetro nem sempre é possível por vários motivos, como, a labilidade dos reagentes, instabilidade térmica dos complexos, entre outros.

Usa-se calcular o valor de $\Delta_g H$ através de medidas indiretas, lançando-se mão de ciclos termodinâmicos, que são esquemas gráficos para a expressão e aplicação do "Princípio da Aditividade" a sistemas onde ocorrem reações químicas ou transições de fase (72), sendo seu planejamento feito a partir das propriedades físicas de todas as espécies envolvidas.

É inquestionável o fato de que os ciclos termodinâmicos aumentam a incerteza da medida de $\Delta_g H$, pois, cada etapa experimental introduzida, traz consigo desvios, mas, são os ciclos, o único acesso ao valor da entalpia de reação em fase gasosa para boa par-

te dos compostos de adição.

No caso simples das espécies A, B e A B serem sólidos, as entalpias de sublimação dos três compostos são necessárias para se estimar $\Delta_g H$. O ciclo termoquímico correspondente seria:



$$\Delta_g H = \Delta_R H + \Delta_s^g H_{AB} - \Delta_s^g H_A - \Delta_s^g H_B$$

No entanto considerável parcela das espécies de adição são instáveis na fase gasosa, além de em muitos casos tornar-se difícil determinar-se entalpias de sublimação tanto dos reagentes, quanto dos adutos (o que no geral é feito por medida de pressão de vapor). Assim, $\Delta_g H$ muitas vezes é inviável como parâmetro medidor da força da ligação metal-ligante.

Nestes casos, estimar-se o valor da energia de retículo cristalino (U) é útil no sentido de substituir qualitativamente a informação que seria obtida através da entalpia de reação em fase gasosa.

Para compostos com ligações predominantemente iônicas o parâmetro U pode ser calculado teoricamente através da equação de Kapustinski (73), sendo significativa a concordância dos valores calculados com os determinados através dos ciclos de Born-Haber (74). Nos compostos covalentes, parâmetros adicionais devem ser considerados, quando se aplica a equação de Kapustinski, pois a e-

nergia reticular envolve potenciais que dependem não dos raios iônicos, das cargas iônicas, do número de íons, mas também potenciais dependentes de formação de ligações covalentes e de estabilização por campo cristalino. Yatsimirskii (74) considerando estes termos adicionais, consegue calcular energias de retículo cristalino para vários compostos que possuem ligações de natureza covalente, os quais concordam dentro de erros menores que 2%, com valores experimentais. Contudo nem o trabalho de Yatsimirskii nem de outros autores (75-77), fazem referência a compostos de coordenação.

Como descrito na introdução, excetuando-se os fluoretos, todos os demais haletos dos metais zinco, cádmio e mercúrio possuem ligações de natureza intermediária entre a iônica e a covalente, do mesmo modo que se deve esperar cristalizarem-se as espécies que surgem de sua interação com moléculas neutras.

É claro que nenhuma equação que defina enfoques extremos para a energia reticular irá, por si só, bem caracterizar espécies de coordenação dos haletos de zinco, cádmio e mercúrio, contudo, a análise do conjunto de dados que a definição destas energias proporciona, permite uma visão bem ampla das contribuições de cada uma das naturezas de ligação.

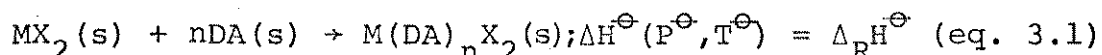
Foram determinados cinco parâmetros termodinâmicos para os compostos de adição de diacetamida com os haletos da família IIB, a partir de medidas termoquímicas. Sempre seguiu-se as definições encontradas nas tabelas do "National Bureau of Standards" (78), os quais foram criticados por Mc Glasham em recente revisão (79). A notação empregada é a recomendada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (66).

Seguem-se várias etapas, nas quais são apresentados os ciclos termoquímicos utilizados, o que se mediu em cada ciclo e os

resultados obtidos.

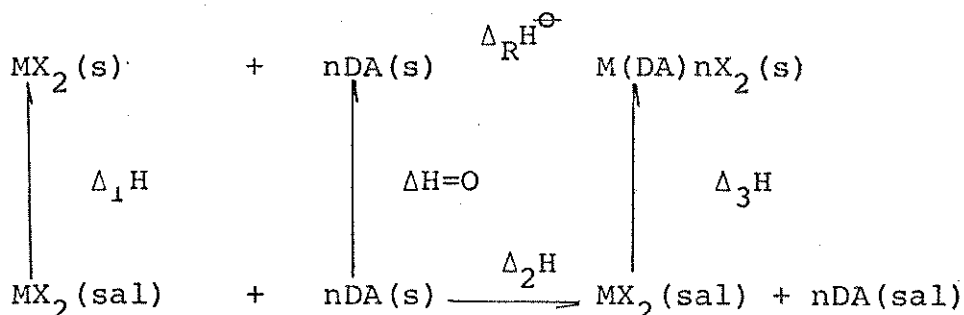
a) Entalpia Padrão de Reação na Fase Sólida; $\Delta_R H^\ominus$

A determinação da entalpia padrão de reação e das energias reticulares e de ligação dos compostos, exigiu a medida da entalpia padrão de reação na fase sólida, que é definida pela equação:



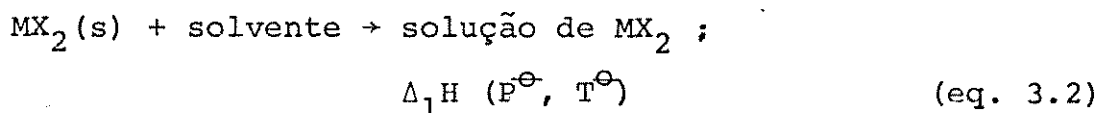
O ciclo termoquímico utilizado, envolve medidas em solução como propõe Aschcroft (80). O sistema calorimétrico utilizado foi o LKB-8700-2, sendo todos os valores tomados a 298,15 K.

Utilizou-se o ciclo abaixo:

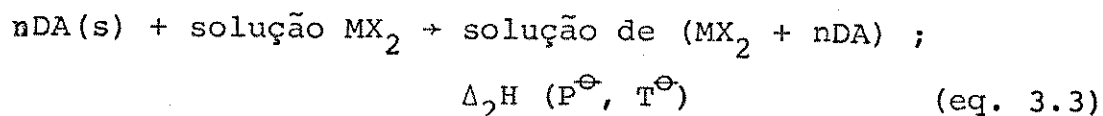


ou de maneira mais explícita, faz-se medidas em solução dos seguintes processos:

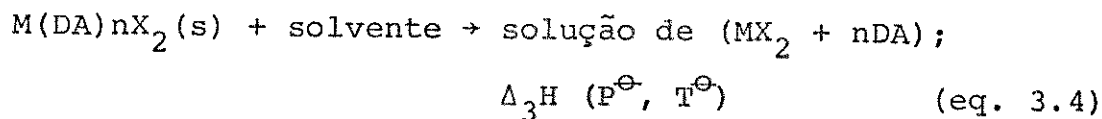
- Dissolução do haleto metálico em um determinado solvente:



- Dissolução estequiométrica do ligante na solução do haleto metálico:



- Dissolução do aduto no solvente do ciclo:



Aplicando-se a lei de Hess, a entalpia de reação na fase sólida, é dada por:

$$\Delta_R H^\ominus = \Delta H_1 + n\Delta_2 H - \Delta_3 H \quad (\text{eq. 3.5})$$

Excetuando-se as medidas feitas para o composto de cloroto de mercúrio, todas as demais foram tomadas em solução de etanol, líquido que bem dissolveu os sais, adutos e ligante. Quanto ao $\text{Hg}(\text{DA})_2\text{Cl}_2$, a determinação da entalpia de reação foi feita em 1,2 dicloroetano, visto a etapa que corresponde a dissolução do sal, apresentar deslocamentos de linha de base muito pequenos, para a faixa de sensibilidade possível de ser operado o sistema LKB.

Através do ciclo apresentado, são eliminadas as interações com o solvente, o que realmente não deve ocorrer, visto a entalpia ser uma função de estado. A não influência do solvente no valor de $\Delta_R H^\ominus$ foi constatada por Jorge (40), onde o desvio entre os valores obtidos em dois solventes diferentes está dentro do erro experimental.

Uma restrição que poderia ser feita a aplicação deste ciclo para o cálculo de $\Delta_R H^\ominus$ é o fato das etapas definidas pelas equações (3.3) e (3.4) não produzirem o mesmo produto em solução. Este é um problema de natureza cinética, que foge ao enfoque deste trabalho. Admitiu-se que, estas etapas produzem em solução produtos idênticos e ao mesmo tempo.

Nas tabelas 6, 7 e 8 estão os dados experimentais das de terminações de Δ_1H , Δ_2H e Δ_3H para o composto de cloreto de zinco, que é tomado como representativo entre os demais.

Tabela 6. Efeito Térmico Observado para a Dissolução de $ZnCl_2$ em Etanol a 298 K.

Massa de $ZnCl_2$ (mg)	(Nº/moles) $\times 10^{-5}$ de $ZnCl_2$	Calor Observado (Joule)
11,19	8,21	-3,29
13,06	9,58	-3,84
16,48	12,09	-4,85
20,21	14,82	-5,94
24,99	18,34	-7,35
34,98	25,67	-10,29

Tabela 7. Efeito Térmico Observado na Dissolução de DA em solução de $ZnCl_2$ a 298 K.

Massa de DA (mg)	(Nº/moles) $\times 10^{-5}$ de DA (*)	Calor Observado (Joule)
8,30	8,21	1,74
9,69	9,58	2,01
12,13	12,09	2,16
11,98	14,82	2,90
18,54	18,34	3,68
25,95	25,67	5,17

(*) Número de moles igual ao de cloreto de zinco em solução.

Tabela 8. Efeito Térmico Observado na Dissolução de ZnCl_2 em Etanol a 298 K.

Massa de ZnDACl_2 (mg)	$(N^\circ/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de ZnDACl_2	Calor Observado (Joule)
19,01	8,01	0,71
23,90	10,07	0,92
30,00	12,64	1,25
36,53	15,41	1,49
40,75	17,17	1,85
48,54	20,45	2,06

Com estes dados, montou-se os gráficos de calor observado versus números de moles, correspondentes a cada uma das etapas do ciclo. Como era esperado, obteve-se três retas, as quais estão mostradas nas figuras 12, 13 e 14.

A partir dos coeficientes angulares destas retas, obteve-se os valores de Δ_1H , Δ_2H e Δ_3H que permitiram o cálculo de Δ_RH^\ominus .

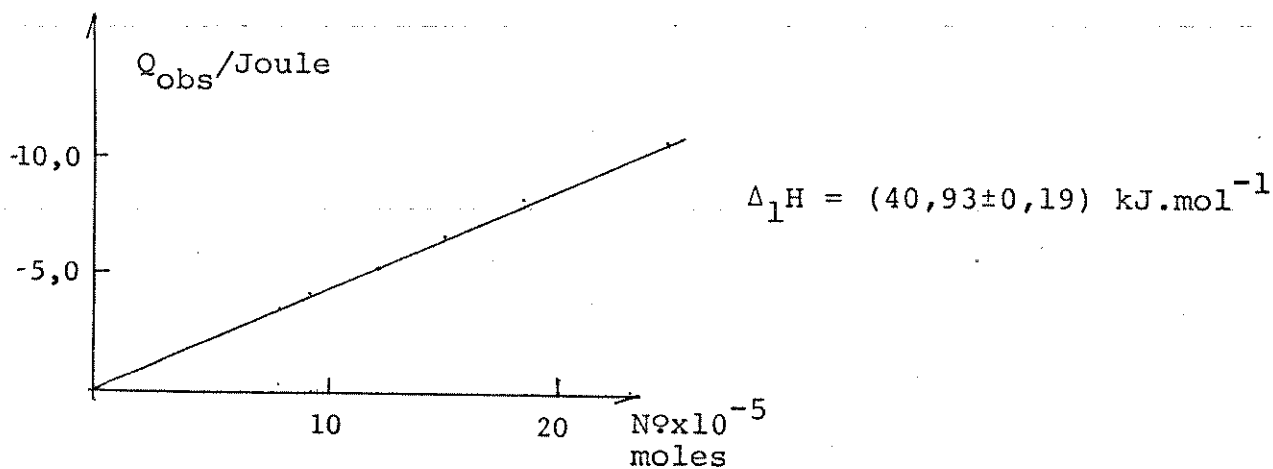


Fig. 12. Entalpia de Dissolução do ZnCl_2 em Etanol.

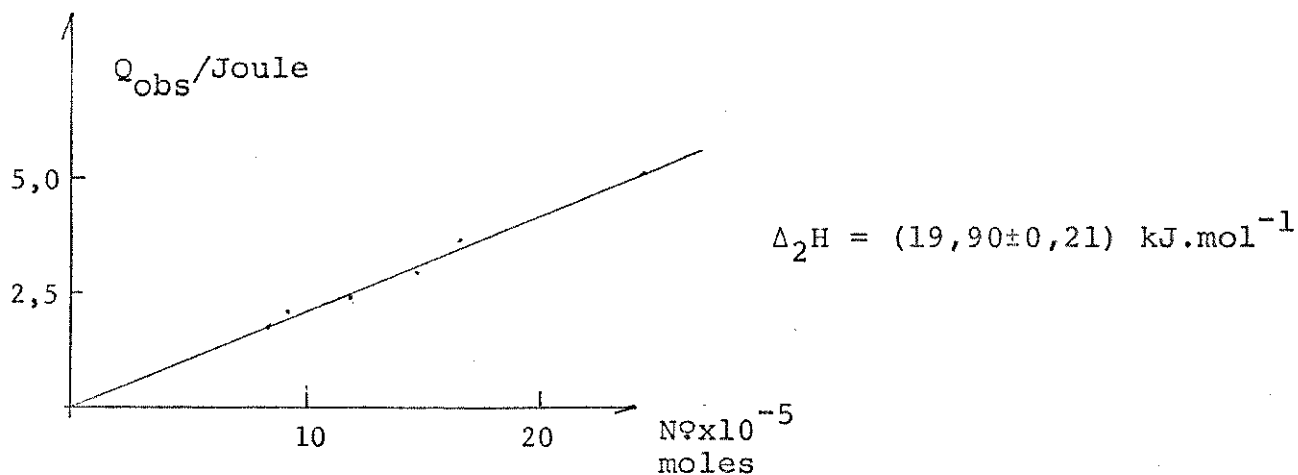


Fig. 13. Entalpia de Dissolução de Diacetamida em Solução Etanólica de ZnCl_2 .

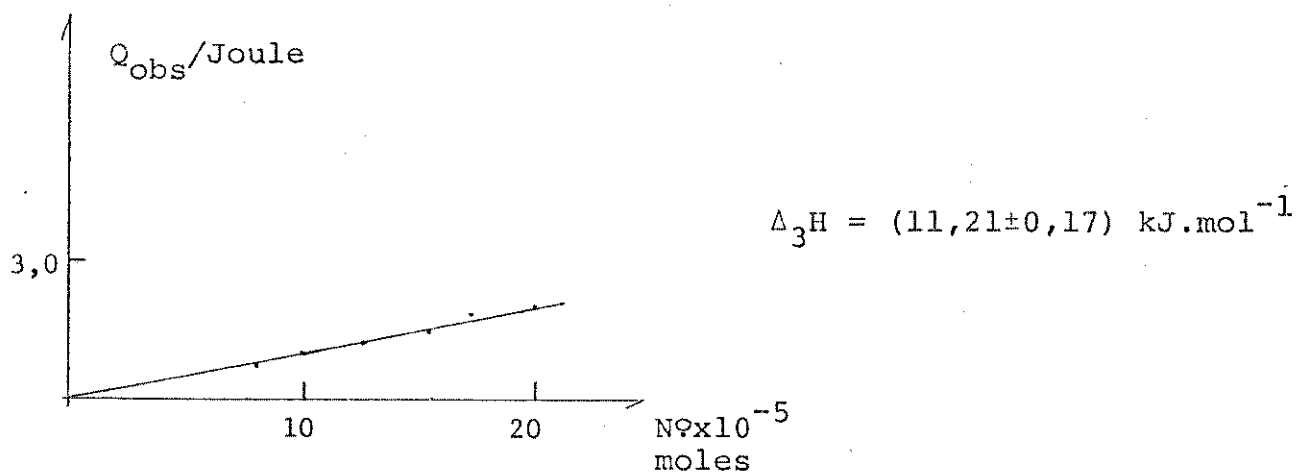


Fig. 14. Entalpia de Dissolução da espécie ZnDACl_2 em Etanol.

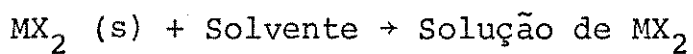
então $\Delta_R H^\ominus = (-32,24 \pm 0,67) \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Repetiu-se este procedimento para os sete ciclos restantes. Nas tabelas 9, 10 e 11 estão os valores de $\Delta_1 H$, $\Delta_2 H$ e $\Delta_3 H$ para cada um dos ciclos, sendo que todos os dados experimentais obtidos estão tabelados no apêndice em anexo no final do trabalho, visto serem muito numerosos.

Por análise das tabelas acima, observa-se:

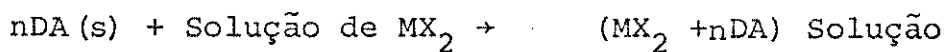
- a entalpia de diluição dos haletos de zinco e cádmio tornam-se mais endotérmicas com o aumento do número-atômico do haleto. Não é possível concluir-se a respeito dos sais de mercúrio, por haver

Tabela 9. Entalpias Correspondentes
ao Processo:



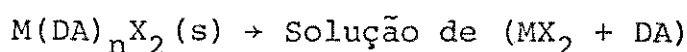
Sal	$\Delta_1 H$ (k J.mol ⁻¹)
ZnCl ₂	-40,93±0,19
ZnBr ₂	-47,69±0,37
ZnI ₂	-52,88±0,35
CdCl ₂	- 7,20±0,10
CdBr ₂	- 5,85±0,05
CdI ₂	-15,48±0,19
HgCl ₂	+13,40±0,30
HgBr ₂	+ 1,31±0,10

Tabela 10. Entalpias Correspondentes
ao Processo:



Composto do Sal	$\Delta_2 H$ (k J.mol ⁻¹)
ZnCl ₂	+19,90±0,21
ZnBr ₂	+28,50±0,16
ZnI ₂	+24,42±0,32
CdCl ₂	+21,32±0,26
CdBr ₂	+19,69±0,30
CdI ₂	+23,87±0,32
HgCl ₂	+44,01±0,12
HgBr ₂	+41,63±0,21

Tabela 11. Entalpias Correspondentes
ao Processo:



Composto	$\Delta_3\text{H}$ (k J.mol ⁻¹)
ZnDACl ₂	+11,21±0,17
ZnDABr ₂	+ 3,31±0,21
ZnDAI ₂	-15,62±0,12
CdDACl ₂	+25,39±0,14
CdDABr ₂	+23,44±0,22
CdDAI ₂	+19,03±0,36
Hg (DA) ₂ Cl ₂	+79,16±0,27
Hg (DA) ₂ Br ₂	+58,37±0,19

mudança de solvente.

- não há regularidade nos valores das entalpias de diluição do ligante nas soluções dos haletos metálicos.

- a entalpia de dissolução dos adutos de zinco, passa de endotérmica a exotérmica, quando o haleto é iodeto.

É interessante notar que os compostos de mercúrio, apresentam entalpias de dissolução muito altas quando comparados aos valores dos outros metais. Nos compostos de cádmio a entalpia diminui do cloreto para o iodeto.

A partir dos valores de $\Delta_1\text{H}$, $\Delta_2\text{H}$ e $\Delta_3\text{H}$, pode-se determinar os valores da entalpia padrão de reação na fase sólida, o que foi feito utilizando-se a equação 3.5. Os resultados são mostrados na tabela 12.

Pode-se notar que:

- para os metais zinco e mercúrio, $\Delta_R\text{H}^\ominus$ decresce com o aumento do

Tabela 12. Entalpias Padrão de Reação
na Fase Sólida.

Cómposto	$\Delta_R H^\ominus$ (k J.mol ⁻¹)
ZnDACl ₂	-32,24±0,67
ZnDABr ₂	-22,50±0,74
ZnDAI ₂	-12,84±0,79
CdDACl ₂	-12,90±0,50
CdDABr ₂	- 9,60±0,57
CdDAI ₂	-10,64±0,87
Hg (DA) ₂ Cl ₂	-21,75±0,69
Hg (DA) ₂ Br ₂	-15,43±0,50

número atômico do haleto.

- no caso dos sais de cádmio, o composto CdBr₂DA não segue a mesma tendência. Este desvio de comportamento pode estar relacionado com o fato da DA não ser de mesma estrutura como nos compostos de cloreto e iodeto.

b) Entalpia Padrão de Formação da Diacetamida

O segundo parâmetro termoquímico determinado para os compostos de adição em estudo, foi a entalpia padrão de formação, o que foi feito utilizando-se a equação:

$$\Delta_f H^\ominus (M(DA)_n X_2, s) = \Delta_f H^\ominus (MX_2, s) + n \Delta_f H^\ominus (DA, s) + \Delta_R H^\ominus \quad (\text{eq. 3.6})$$

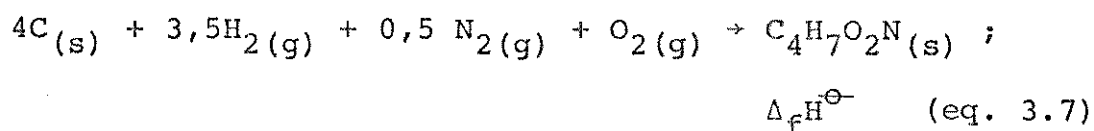
Pode-se notar a necessidade de se conhecer as entalpias padrão de formação tanto dos haletos metálicos como do ligante, além das entalpias de reação na fase sólida, já apresentadas e co-

mentadas no ítem anterior.

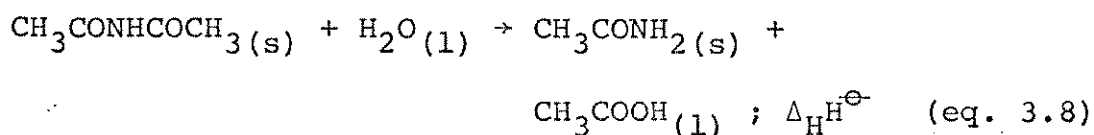
Nesta etapa, é apresentado de modo explícito, o ciclo termoquímico utilizado na determinação da entalpia padrão de formação da diacetamida.

Define-se: "Entalpia padrão de formação de uma espécie A (s, l ou g), como a variação de entalpia que ocorre devido a reação de formação de A, a partir de seus elementos, na sua forma alotrópica mais estável a $P^\ominus = 101,325 \text{ KPa}$ e $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$ " (70).

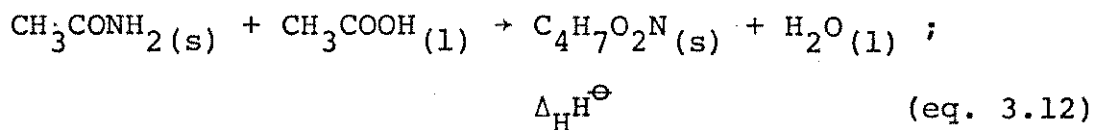
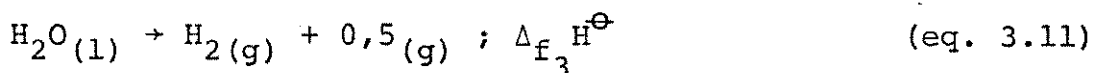
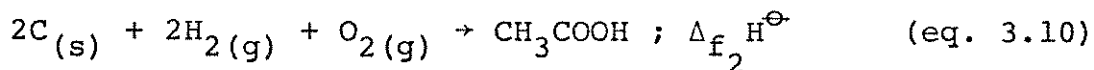
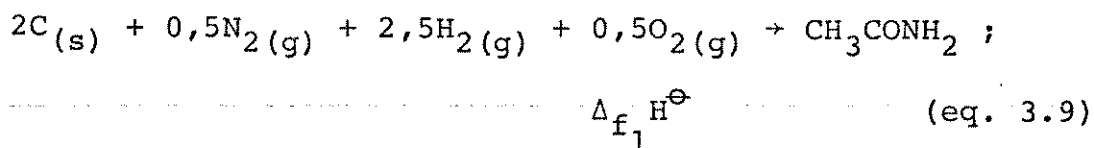
No caso da diacetamida, a equação química que define a entalpia padrão de formação é:



Wadsö (80) publicou a entalpia padrão de hidrólise da diacetamida na fase sólida. O valor de $(-18,12 \pm 0,05) \text{ k.J. mol}^{-1}$, corresponde à seguinte reação:



Com a equação 3.8, montou-se o ciclo termoquímico abaixo, que permitiu obter-se $\Delta_f H^\ominus$ (DA, s):



Ou de maneira explícita:

$\Delta_{f_1} H^\ominus$ = entalpia padrão de formação da acetamida sólida;

$\Delta_{f_2} H^\ominus$ = entalpia padrão de formação do ácido acético líquido;

$\Delta_{f_3} H^\ominus$ = oposto da entalpia padrão de formação da água líquida;

$\Delta_H H^\ominus$ = oposto da entalpia padrão de hidrólise da diacetamida sólida.

Na literatura, são apresentados os seguintes valores de entalpia:

$$\Delta_{f_1} H^\ominus = \Delta_f H^\ominus (\text{CH}_3\text{CONH}_2, \text{s}) = (-320,26 \pm 0,06) \text{ k J.mol}^{-1} \quad (82)$$

$$\Delta_{f_2} H^\ominus = \Delta_f H^\ominus (\text{CH}_3\text{COOH}, \text{l}) = (-483,74 \pm 0,04) \text{ k J.mol}^{-1} \quad (83)$$

$$\Delta_{f_3} H^\ominus = -\Delta_f H^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -(-285,83 \pm 0,04) \text{ k J.mol}^{-1} \quad (84)$$

$$\Delta_H H^\ominus = -(-18,12 \pm 0,10) \text{ k J.mol}^{-1} \quad (80)$$

Aplicando-se a Lei de Hess ao ciclo acima, obtêm-se

$$\Delta_f H^\ominus (\text{DA}, \text{s}) = \Delta_{f_1} H^\ominus + \Delta_{f_2} H^\ominus + \Delta_{f_3} H^\ominus + \Delta_H H^\ominus \quad (\text{eq. 3.13})$$

Da equação 3.13, substituindo-se os valores das entalpias de formação do ácido acético, acetamida e água nas suas formas estáveis nas condições padrão, obtém-se

$$\Delta_f H^\ominus (\text{DA}, \text{s}) = (-500,05 \pm 0,24) \text{ k J.mol}^{-1}$$

c) Entalpia Padrão de Formação dos Compostos de Adição

A entalpia padrão de formação de cada um dos compostos foi obtida a partir dos parâmetros de formação nas condições padrão dos sais, ligante e da entalpia de reação em fase sólida, aplicando-se a equação 3.6. Os dados de $\Delta_f H^\ominus (\text{MX}_2, \text{s})$, foram tomados de várias fontes de literatura (81), fontes estas que se mostraram as mais atualizadas. A tabela 13 apresenta os valores de

entalpia padrão de formação dos haletos metálicos empregados nos cálculos e, na tabela 14, estão os dados de formação dos adutos a 298 K.

Tabela 13. Entalpia Padrão de Formação dos Haletos dos Metálicos a 298.

Sal	$\Delta_f H^\ominus$	Ref.
	k J.mol ⁻¹	
ZnCl ₂	-415,1	85
ZnBr ₂	-327,4	87
ZnI ₂	-209,1	87
CdCl ₂	-391,5	85
CdBr ₂	-314,4	86
CdI ₂	-200,2	87
HgCl ₂	-229,9	85
HgBr ₂	-169,3	87

Pode-se notar que:

- para todos os metais, os compostos de mesma estequiometria $\Delta_f H^\ominus$, diminuem com o aumento do número-atômico do haleto.
- nos compostos de zinco e cádmio, para um mesmo haleto, $\Delta_f H^\ominus$ é sempre maior para o zinco. As espécies com mercúrio não podem ser comparadas por possuírem diferentes estequiometria e comportamento estrutural do ligante.

d) Entalpia Reticular de van der Waals

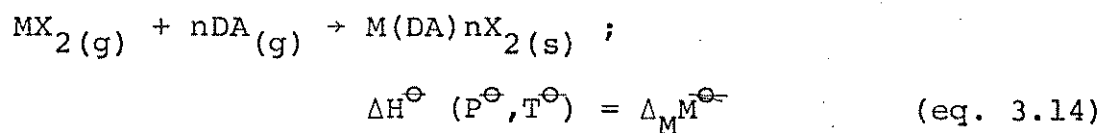
A entalpia reticular de van der Waals é definida como sendo "a variação de entalpia causada pela reação de formação de uma espécie de adição A sólida, a partir de reagentes gasosos, me-

Tabela 14. Entalpia Padrão de Formação dos Adutos, Sólidos a 298 K.

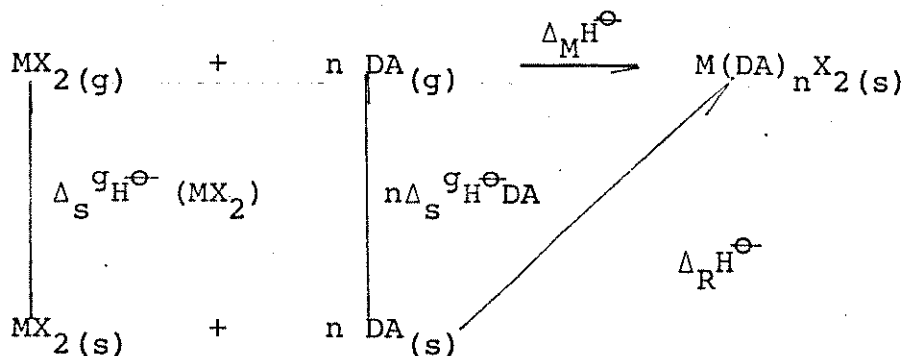
Composto	$\frac{\Delta_f H^\ominus}{\text{k J.mol}^{-1}}$
ZnDACl ₂	- 947,3
ZnDABr ₂	- 849,9
ZnDAI ₂	- 721,9
CdDACl ₂	- 904,4
CdDABr ₂	- 824,1
CdDAI ₂	- 711,4
Hg(DA) ₂ Cl ₂	-1251,8
Hg(DA) ₂ Br ₂	-1184,9

dida a $P^\ominus = 101,325 \text{ KPa}$ e $T^\ominus = 298,15 \text{ K}$.

No caso das espécies geradas da interação de diacetamida com haletos da família IIB, a equação que define o processo é:



$\Delta_M \bar{M}^\ominus$, foi calculada aplicando-se o ciclo termodinâmico mostrado a seguir.



donde se tira:

$$\Delta_M H^\ominus = \Delta_R H^\ominus - n \Delta_S^g H^\ominus (DA) - \Delta_S^g H^\ominus (MX_2) \quad (\text{eq. 3.15})$$

Os termos $\Delta_S^g H^\ominus (MX_2)$ e $\Delta_S^g (DA)$ são as entalpias padrão de sublimação dos haletos metálicos e da diacetamida, respectivamente.

A tabela 15, apresenta todos valores de $\Delta_S^g H^\ominus$, dos haletos metálicos, enquanto que o dado da entalpia de sublimação do ligante foi tomado a partir do trabalho de Wadsö (80), que apresenta $\Delta_S^g H^\ominus (DA) = (73,18 \pm 0,6) \text{ k.J.mol}^{-1}$.

A partir dos dados tabelas 12 e 15, onde estão $\Delta_R H^\ominus$ e $\Delta_S^g H^\ominus$ respectivamente e aplicando-se a equação 3.15, obteve-se os valores de $\Delta_M H^\ominus$, os quais estão listados na tabela 16.

Tabela 15. Entalpia padrão de Sublimação dos Haletos Metálicos.

Sal	$\frac{\Delta_S^g H^\ominus}{\text{k J.mol}^{-1}}$	Ref.
ZnCl ₂	158,9	86
ZnBr ₂	130,9	86
ZnI ₂	119,6	86
CdCl ₂	172,3	86
CdBr ₂	151,4	86
CdI ₂	137,6	86
HgCl ₂	83,2	86
HgBr ₂	35,7	86

Pode-se observar que para um mesmo haleto, o valor de $\Delta_M H^\ominus$ não é alterado significativamente quando troca-se o metal. Isto pode sugerir que o retículo covalente, depende do haleto que

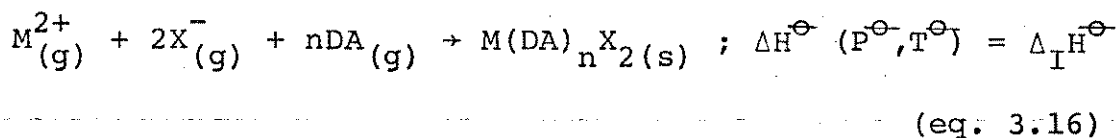
se atem ao metal.

Tabela 16. Entalpia Reticular de van der Waals.

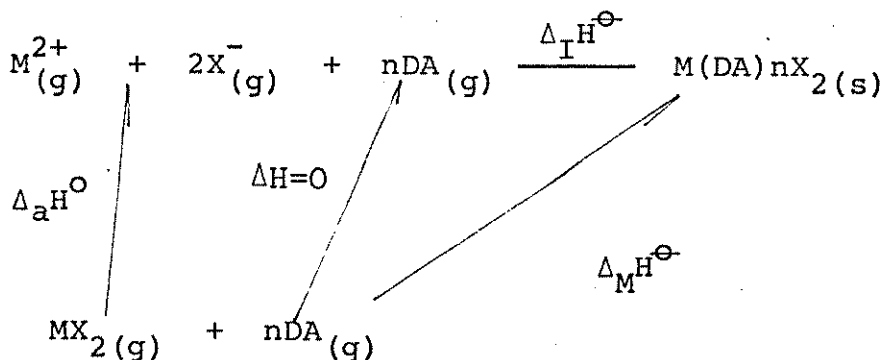
Composto	$\Delta_M H^\ominus$ (k J.mol ⁻¹)
ZnDACl ₂	-264,3
ZnDABr ₂	-226,6
ZnDAI ₂	-205,6
CdDACl ₂	-258,3
CdDABr ₂	-234,2
CdDAI ₂	-221,4
Hg(DA) ₂ Cl ₂	-251,3
Hg(DA) ₂ Br ₂	-174,3

e) Entalpia Reticular Iônica

A partir do valor da entalpia reticular de van der Waals, determinou-se o parâmetro $\Delta_I H^\ominus$, definido como a variação de entalpia medida nas condições padrão, que ocorre devido ao processo:



$\Delta_I H^\ominus$, a entalpia reticular iônica, foi calculada com base no ciclo termodinâmico abaixo:



donde se obtém:

$$\Delta_I H^\ominus = \Delta_M H^\ominus - \Delta_a H^\ominus, \quad (\text{eq. 3.17})$$

onde $\Delta_a H^\ominus$, é a entalpia de ionização do haleto metálico gasoso, valor que se encontra listado na tabela 17 para cada um dos sais, os quais são sugeridos por Bremer e colaboradores (88).

Tabela 17. Entalpia Padrão de Ionização dos
Haleto Metálicos Gasosos.

Sal	$\Delta_a H^\ominus$ (k J.mol ⁻¹)
ZnCl ₂	2622
ZnBr ₂	2515
ZnI ₂	2439
CdCl ₂	2405
CdBr ₂	2310
CdI ₂	2255
HgCl ₂	2586
HgBr ₂	2510

Aplicando-se aos dados das tabelas 16 e 17 a equação 3.17, obteve-se os valores de $\Delta_I H^\ominus$ para os compostos, os quais se encontram na tabela 18.

Observa-se que os compostos de zinco possuem energias reticulares iônicas bem maiores que as dos de cádmio, o que sugere que as interações iônicas são mais intensas nas espécies de adição de zinco.

Os compostos de mercúrio, embora com dois ligantes, demonstram energias reticulares bem mais acentuadas que os de cádmio

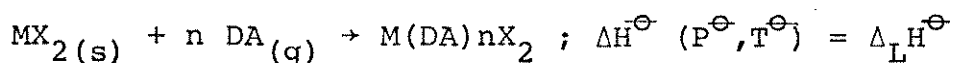
e de ordem de grandeza que os adutos de zinco.

Tabela 18. Entalpia Reticular Iônica
dos Adutos a 298 K.

Composto	$\Delta_I H^\ominus$ (k J.mol ⁻¹)
ZnDACl ₂	-2886
ZnDABr ₂	-2742
ZnDAI ₂	-2645
CdDACl ₂	-2663
CdDABr ₂	-2544
CdDAI ₂	-2480
Hg (DA) ₂ Cl ₂	-2837
Hg (DA) ₂ Br ₂	-2683

f) Entalpia de Ligação

Define-se entalpia de ligação como sendo "a variação de entalpia que ocorre devido a reação:

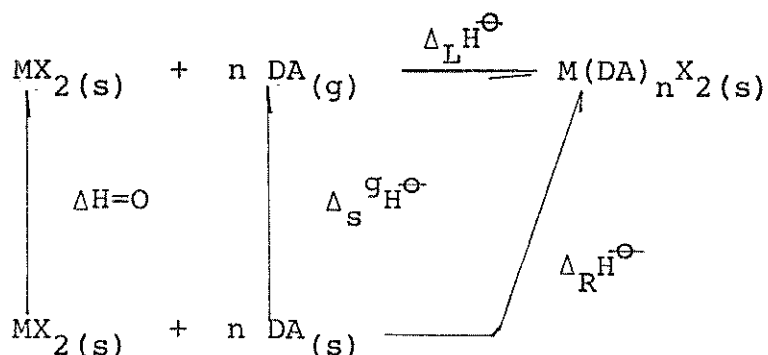


(eq. 3.18)

Quando os ligantes interagem com os níveis mais externos do metal, ocorre, para íons metálicos com configuração eletrônica não esférica, estabilização por campo ligante, o qual depende da geometria sob a qual se aproximam os ligantes do haleto (3,4), sendo ainda possíveis estabelecerem-se interações de natureza π e δ (4), se a simetria orbital permitir. $\Delta_L H^\ominus$, definido pela equação 3.18, tem sido sugerido ser a medida da "força de ligação" (89), sendo os parâmetros de campo e de natureza de múltiplas ligações

inclusos.

Obtem-se $\Delta_L H^\ominus$, por aplicar-se o ciclo abaixo:



no qual quando se aplica a lei de Hess, obtem-se:

$$\Delta_L H^\ominus = \Delta_R H^\ominus - n \Delta_S g_{H^\ominus}(\text{DA}) \quad (\text{eq. 3.19})$$

Utilizando-se os valores da tabela 12, e o valor proposto por Wadsø (80) para a entalpia de vaporização da diacetamida, obteve-se as entalpias de ligação para os compostos, as quais são listadas na tabela 19.

Tabela 19. Entalpia de Ligação para os Compostos a 298 K.

Composto	$\Delta_L H^\ominus$ (k.J.mol ⁻¹)
ZnDACl ₂	-105,4
ZnDABr ₂	- 95,7
ZnDAI ₂	- 86,0
CdDACl ₂	- 86,1
CdDABr ₂	- 82,8
CdDAI ₂	- 83,8
Hg(DA) ₂ Cl ₂	-168,1
Hg(DA) ₂ Br	-161,8

Nota-se claramente que os compostos de zinco tem energia de ligação bem mais altas que as de cádmio de mesma estrutura. É interessante frisar que o composto de CdBr_2 , não mantém a ordem de crêscimo do valor de $\Delta_L H^\ominus$, como ocorre para as espécies de zinco e mercúrio com o aumento do número atômico do haleto. Isto deve refletir, como $\Delta_R H^\ominus$, a diferença em estrutura.

III.3. Espectro Vibracional

O estudo do espectro vibracional da diacetamida tem despertado interesse há alguns anos, sendo que Uno e Machida (90,91) fazem o cálculo completo e posterior atribuição das bandas dos espectros medidos a partir de monocristais das formas A e B.

Na tabela 20 estão as frequências e intensidades das bandas que caracterizam o esqueleto CONHCO segundo as conformações cis-trans e trans-trans.

A complexação causa alterações ao sistema eletrônico não só do metal como também na molécula do ligante. Assim, decrêscimo de frequência do estiramento de carbonila do ligante (imida I) em relação a sua forma livre, significaria, pelo menos teoricamente, que ocorreu complexação, pois a interação entre os orbitais do metal e do oxigênio de mesma simetria perturba a ligação C-O, enfraquecendo-a. As demais bandas que caracterizam os grupos imídicos, também sofreriam alterações em frequência e intensidade e, admitindo-se que a "força da ligação" é maior quão mais acentuado o decrêscimo de algumas frequências e o acrêscimo de outras em relação a forma livre do ligante, necessariamente certa regularidade de decrêscimos e acrêscimos deveria ser constatada, visto a molécula doadora ser perturbada diferentemente.

Gentile e colaboradores (9) sugerem a partir de dados de espectro vibracional (medido de 4000 a 600 cm^{-1}), que nos compos-

Tabela 20. Dados dos Espectros Vibracionais Medidos para
o Ligante e para os Compostos em cm^{-1} .

Composto	Estiramento N-H	Carbonila Imida I	Imida II	Imida III	Imida V	Imida IV
DA-forma B	3256fr, 3175fr	1730f, 1695o	1498m	1236f	739m, 661m	526m
ZnDACl ₂	3240fr, 3100fr	1734f, 1665o	1495m	1240f	738m, 663m	559m
ZnDABr ₂	3251fr, 3100fr	1720f, 1660o	1495m	1233f	725m, 660m	548m
ZnDAI ₂	3250fr, 3100fr	1725f, 1680o	1490m	1230f	730m, 660m	536m
CdDACl ₂	3250fr, 3120fr	1730f, 1685o	1490m	1230f	730m, 660m	548m
CdDAI ₂	3245fr, 3110fr	1725f, 1678o	1485m	1223f	728m, 655m	540m
DA-forma A	3260fr, 3245fr 3210fr, 3150fr	1730f, 1705f	1505m	1310f, 1223f	836m, 816m	648m, 605m, 560m
CdDABr ₂	3250fr, 3220fr 3190fr, 3110fr	1730f, 1698f	1500m	1308f, 1240f	840m, 810m	650m, 610m, 590m
Hg(DA) ₂ Cl ₂	3250fr, 3225fr 3180fr, 3130fr	1735f, 1700f	1503m	1310f, 1235f	830m, 810m	650m, 610m, 565m
Hg(DA) ₂ Br ₂	3230fr, 3210fr 3170fr, 3110fr	1730f, 1686f	1497m	1300f, 1230f	835m, 825m	650m, 608m, 565m

f = forte; fr = fraco; m = médio; o = ombro.

tos de $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 e CdI_2 a diacetamida comporta-se segundo a forma B (trans-trans). No mesmo trabalho, estudo de difração de raios-X dos mesmos compostos indica isoformismo com espécies tetraédricas dos metais. Nos adutos de $CdBr_2$, $HgCl_2$ e $HgBr_2$, o ligante apresenta conformação cis-trans, enquanto que os compostos de $CdCl_2$ (que foram preparados hidratados), a forma do ligante depende do aduto ser monomérico ou não.

Neste trabalho, estendeu-se o estudo do espectro vibracional até a faixa de 150 cm^{-1} , com intuito de se observar o comportamento do ligante nos compostos preparados era o previsto na literatura, além de iniciar o estudo através de tentativa de atribuição, de vibrações correspondentes a estiramentos metal-haleto.

a) Espectro Vibracional na Faixa de 4000 a 400 cm^{-1}

Na tabela 20 estão os resultados dos espectros medidos para os compostos e o ligante nas duas formas, os quais informaram o comportamento estrutural de cada aduto e foram comparados com os dados termoquímicos.

Os compostos de $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 e CdI_2 , demonstram bandas em frequências bem características da configuração trans-trans para o esqueleto imídico, o que concorda com a interpretação de Gentile e colaboradores. O aduto $CdDACl_2$, não descrito na literatura e preparado neste trabalho, apresenta no seu espectro características próprias da conformação trans-trans, o que sugere que a diacetamida coordena-se ao cádmio bidentadamente.

De todos os ligantes em que o ligante cristalizou sob forma B, pode-se observar que:

- Em trabalhos com percloratos de metais lantanídicos e de transição com ligantes imídicos de configuração trans-trans (28, 33-35), a frequências correspondentes ao estiramento N-H tem sido

sugerido aparecer desdobrado e a números de onda mais baixos que a forma livre por existir ressonância de Fermi (92) acrescida de fortes interações de pontes de hidrogênios. Idêntico comportamento possuem complexos de haletos dos metais lantanídicos (32), sendo contudo observado que os abaixamentos das frequências são menos acentuados com o aumento do raio iônico do haleto, o que estaria relacionado com pontes do tipo $-N-H \cdots X-M$.

Os compostos estudados neste trabalho, demonstram através de seus espectros (figs. 15, 16) que as frequências de estiramentos N-H, são pouco dependentes do haleto, sendo contudo deslocadas as frequências mais baixas que as observadas para o ligante livre.

- A existência de uma banda forte na faixa de $1720-1730 \text{ cm}^{-1}$, que é atribuída ao estiramento simétrico C-O, seguido de um "ombro", o qual ocorre na faixa de 1650 a 1675 cm^{-1} e corresponde a estiramento antissimétrico do mesmo grupo (27), define o comportamento bidentado do ligante. Pode-se notar que os decréscimos de frequência não são acentuados, o que sugere que, embora a complexação aumente a delocalização eletrônica no anel imídico, o caráter π destes grupos não é significativo. É observado também que não existe nenhuma regularidade que permita definir qual interação é mais forte.

- A banda imida II, que aparece a 1505 cm^{-1} para a DA livre, deslocou-se de 10 cm^{-1} para os compostos de $ZnCl_2$, $ZnBr_2$ e $CdCl_2$ e de 20 cm^{-1} aproximadamente para os iodetos dos dois metais. Considerando-se como base a estrutura planar do grupo imida, esta banda é atribuída a uma vibração acoplada de estiramento CNC antissimétrico e à deformação NH no plano, sendo considerável a contribuição deste modo de vibração (90). Com a maior delocalização

π causada pela complexação, o caráter de dupla ligação C=O diminui, e por consequência a ordem da ligação π CN aumenta (92). Isto acarretaria no deslocamento da frequência de imida II a frequências mais altas que a forma livre. Contudo, o aumento do caráter π do grupo imídico, enfraquece a ligação N-H, e como o modo é sensivelmente dependente das deformações N-H no plano, o efeito líquido deste aumento de delocalização eletrônica seria a observação do modo imida II a frequências mais baixas, o que realmente é constatado, embora os deslocamentos não sejam regulares e significativos. Pode ser sugerido então, que a contribuição de possíveis acoplamentos envolvendo o metal, se existe, é muito pequeno, não influenciando significativamente no modo vibracional em questão. Idêntica conclusão foi obtida por Andrade estudando complexos de outros metais (27).

- Por outro lado, as bandas correspondentes a imida III (aproximadamente 1230 cm^{-1} para o ligante livre), que é resultado dos acoplamentos de entorces -NH no plano com os estiramentos C-C e C-N antissimétrico (90), não foram deslocadas significativamente para os compostos. Admitindo-se que não exista acoplamento com o metal, dever-se-ia esperar um aumento de frequência com a complexação (27,90), pois embora a contribuição do entorce NH no plano diminua com o aumento da delocalização π , as contribuições das ligações C-C e C-N são incrementadas. O fato de não serem observados grandes deslocamentos nos complexos onde o ligante tem forma cis-trans, sugere que estes aumentos e diminuições de contribuição no acoplamento que gera o modo imida III, se compensam de alguma forma.

- A deformação N-H fora do plano, modo denominado imida V e que para o ligante livre é observado a 739 cm^{-1} , não sofre alteração muito significativa após a complexação, sendo deslocada a-

penas para os adutos de ZnBr_2 e CdI_2 .

- Interessante é o comportamento das bandas correspondentes a deformação C=O fora do plano (imida IV), que é observada a 526 cm^{-1} para o ligante trans-trans livre e que deve ser medida a números de onda mais altos após a complexação. Nota-se realmente o aumento de frequência deste modo vibracional nos complexos, sendo que para um mesmo metal, a frequência decresce com o aumento do número atômico do haleto em adutos de mesma estrutura.

Os espectros infravermelho dos complexos com diacetamida na forma A, CdDABr_2 , $\text{Hg}(\text{DA})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Hg}(\text{DA})_2\text{Br}_2$, tem suas bandas muito pouco deslocadas em relação ao ligante livre, o que sugere que o característico comportamento dimérico se mantém, mesmo após a complexação (91).

As absorções correspondentes aos estiramentos N-H, são observadas em quartetos, a frequências um pouco mais baixas do que as constatadas para o ligante livre. O modo imida V (N-H fora do plano), tem suas frequências também pouco deslocadas. A banda atribuída ao estiramento simétrico de carbonila, observada em 1730 cm^{-1} , muito pouco se deslocou, da mesma forma que as bandas atribuídas a carbonilas livres, envolvidas em pontes de hidrogênio. As bandas correspondentes aos modos imídicos II, III e IV são muito pouco alteradas em frequência, sendo contudo mais intensas para os compostos de mercúrio em relação aos de cádmio.

É muito importante frisar que para nenhuma das formas de cristalização do ligante nos complexos, há regularidade nas quedas de frequência correspondentes ao estiramento C=O dos complexos, o que torna impraticável concluir a respeito da maior interação dos sais de zinco em relação aos de cádmio, como propõe Gentile e colaboradores (9).

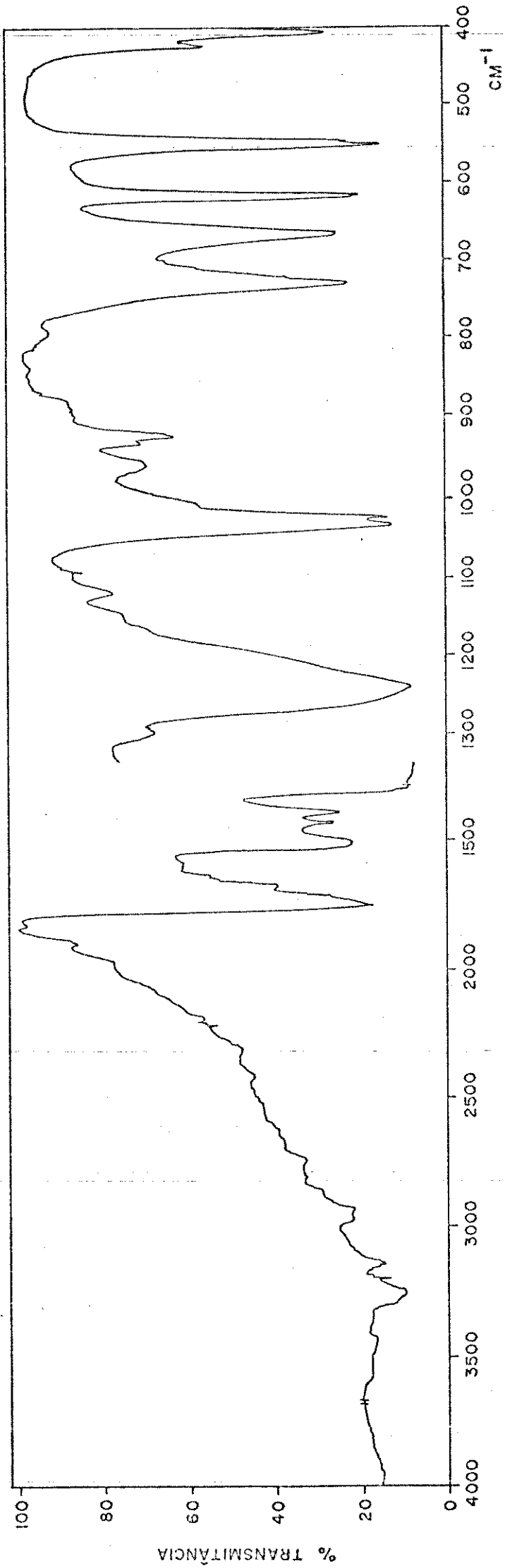


Fig. 15. Espectro vibracional na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} para o composto de ZnCl_2 .

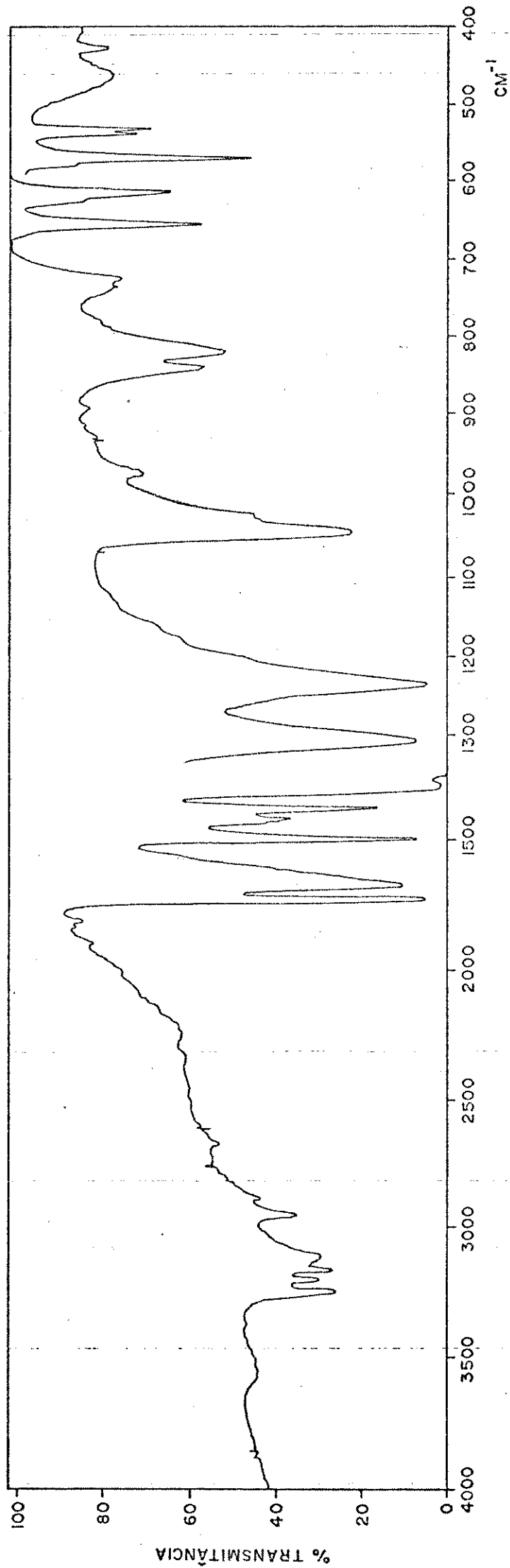


Fig. 16. Espectro vibracional na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} para o composto de HgCl_2 .

b) Espectro Vibracional na Faixa de 500 a 150 cm^{-1}

Os dados de raios-X e infravermelho na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} dos compostos de ZnCl_2 , ZnBr_2 , ZnI_2 , CdCl_2 e CdI_2 , sugerem que a diacetamida se coordena bidentadamente ao metal e sendo o íon tetracoordenado, a simetria destas espécies de adição é C_{2v} , sendo com isso esperadas, duas frequências para os estiramentos simétrico e assimétrico da ligação metal-haleto.

Para os compostos de CdBr_2 , HgCl_2 e HgBr_2 , em que a diacetamida tem configuração cis-trans, não foi possível determinar o grupo pontual (que pode ser C_{2v} ou C_s), pois não se conhece a orientação relativa das moléculas do ligante, sendo que os dados de ressonância magnética nuclear sugerem planaridade na molécula do ligante.

Os espectros na região de 500 a 150 cm^{-1} apresentam picos característicos da diacetamida, além de outros que, em primeira tentativa, podem ser atribuídos a estiramentos metal-haleto.

Na tabela 21 são apresentadas as frequências que foram sugeridas ser devido a estiramentos a partir da tabela 21 e da figura 17, que mostra o espectro do composto de ZnCl_2 , pode ser notado que:

- como sugere Ferraro (93), o acréscimo do número atômico do haleto implicou na diminuição da frequência metal-haleto.

- as bandas a quem se atribuiu estiramento assimétrico são mais intensas que as que se atribuiu movimento simétrico, como é sugerido na literatura (94).

- as frequências observadas, são sempre mais baixas do que as sugeridas na literatura (95-96).

- os compostos com ligante com configuração cis-trans, representados pelo aduto de cloreto de mercúrio (fig. 18), apresen-

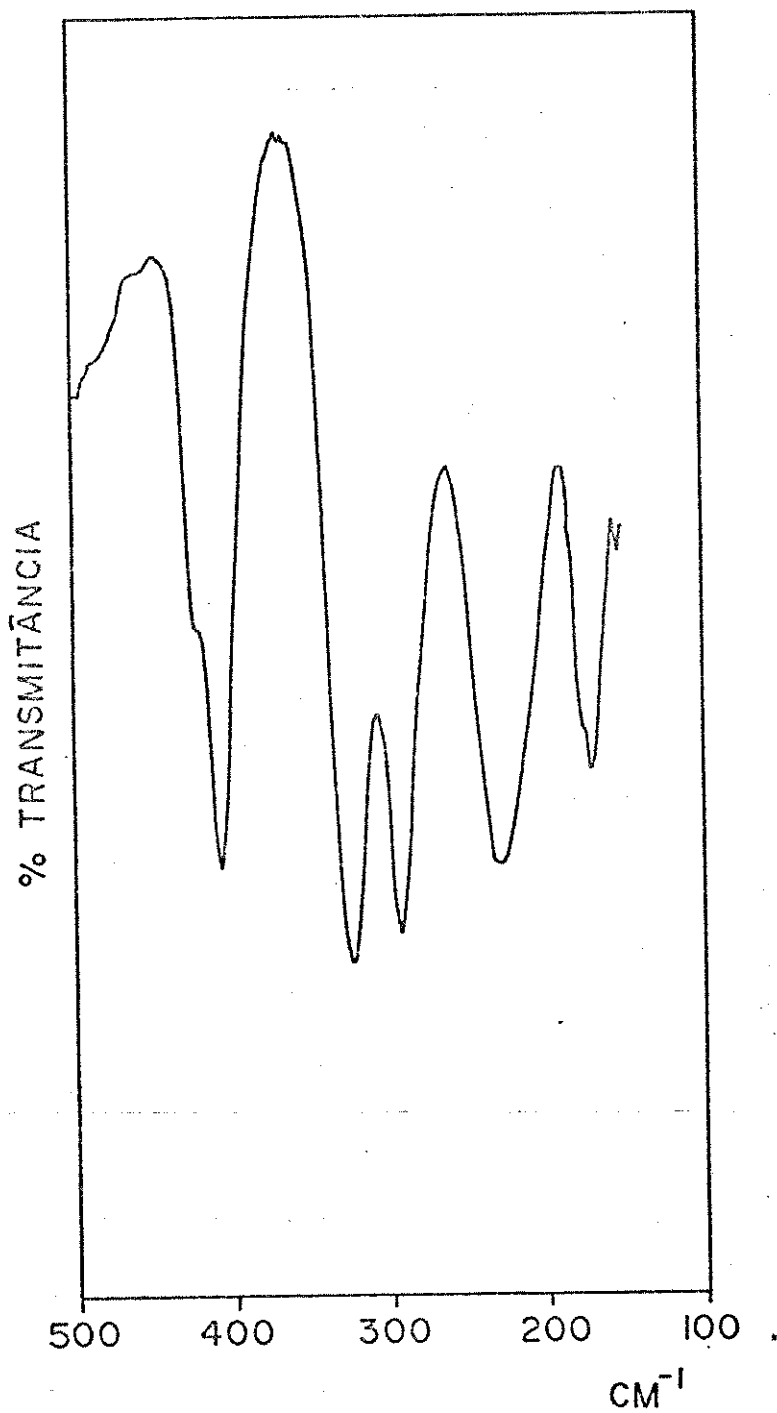


Fig. 17. Espectro Vibracional na faixa de 500 a 150 cm^{-1} para o composto de ZnCl_2 .

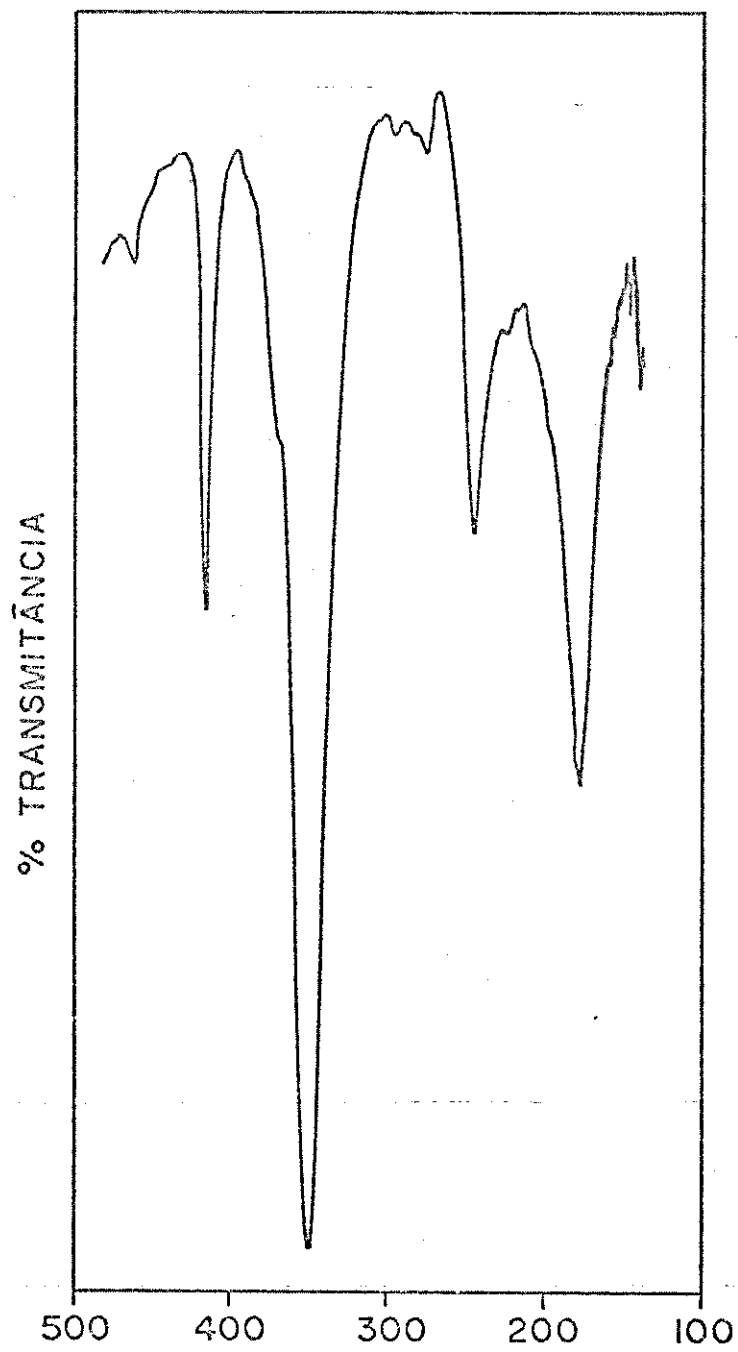


Fig. 18. Espectro Vibracional na faixa de 500 a 150 cm^{-1} para o composto de HgCl_2 .

tam um único estiramento, os quais são muito próximos.

Tabela 21. Tentativa de Atribuição de Frequência
a Estiramentos M-X em cm^{-1} .

Composto	M-X Assimétrico	M-X Simétrico
ZnDACl ₂	292	225
ZnDABr ₂	225	190
ZnDAI ₂	215	-
CdDACl ₂	205	180
CdDABr ₂	195	-
CdDAI ₂	188	-
Hg (DA) ₂ Cl ₂	185	-
Hg (DA) ₂ Br ₂	185	-

IV. DISCUSSÃO GERAL

Os dados de termogravimetria e de ponto de fusão sugerem que os compostos dificilmente existem fora da fase sólida, visto a perda de ligante, à faixas características para cada um dos compostos, ser bem definida, além da decomposição de vários adutos ocorrer após a fusão, o que indica sua instabilidade já na fase líquida. Os espectros de massa dão corpo a isto, pois em nenhum dos casos foi detectado pico molecular dos adutos, mas sim picos correspondentes à fragmentação do haleto metálico, que ocorre independentemente a fragmentação da diacetamida.

As medidas de condutância das espécies de adição sempre foram maiores do que as dos sais puros no mesmo solvente, embora em todos os casos ficou patente o caráter não eletrólito, o que implica na não existência de espécies iônicas em solução.

Difícil é a correlação entre os dados espectroscópicos e termoquímicos.

Os dados de entalpia de reação na fase sólida sugerem que a acidez do haleto metálico (tabela 22) diminui com o aumento do número atômico do haleto, para compostos de mesma estequiometria e que possuem o mesmo comportamento estrutural. Isto pode ser verificado para os adutos de zinco e mercúrio. No caso dos compostos de cádmio, a tendência é seguida quando cloreto e iodeto são os haletos, sofrendo exceção no caso do brometo, o que deve estar relacionado ao fato da estrutura do aduto ser diferente.

Se fosse admitido que a queda da frequência correspondente ao estiramento de carbonila (imida I) é a medida da "força da interação" como já proposto (9), conclusão nenhuma poderia ser tirada, visto não haver regularidade alguma nestas quedas, sendo inclusive constatado ocorrer o inverso, ou seja, casos onde $\Delta_R H^\ominus$ é

Tabela 22. Sinopse dos Resultados Termoquímicos obtidos para os Compostos de Adição, em $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$.

Composto	$\Delta_{\text{R}}\text{H}^{\ominus}$	$\Delta_{\text{F}}\text{H}^{\ominus}$	$\Delta_{\text{M}}\text{H}^{\ominus}$	$\Delta_{\text{X}}\text{H}^{\ominus}$	$\Delta_{\text{L}}\text{H}^{\ominus}$
ZnDACl ₂	-32,24±0,67	-947,3	-264,3	-2886	-105,4
ZnDABr ₂	-22,50±0,74	-849,9	-226,6	-2742	- 95,7
ZnDAI ₂	-12,84±0,79	-721,9	-205,6	-2645	- 86,0
CdDACl ₂	-12,90±0,50	-904,4	-258,3	-2663	- 86,1
CdDABr ₂	- 9,60±0,57	-824,1	-234,2	-2544	- 82,8
CdDAI ₂	-10,64±0,87	-711,4	-221,4	-2480	- 83,8
Hg (DA) ₂ Cl ₂	-21,75±0,69	-1251,8	-251,3	-2837	-168,1
Hg.(DA) ₂ Br ₂	-15,43±0,50	-1184,9	-174,3	-2683	-161,8

maior (em valor absoluto), a queda de frequência é menos acentuada, como pode ser observado por comparação de dados de vários compostos, como os de ZnCl₂ e ZnBr₂.

Os dados espectroscópicos sugerem que cinco dos oito compostos são de mesma estrutura e como a geometria do cristal é um dos termos que dependerá o ganho de energia na formação do retículo cristalino (2), as grandezas que dependem da geometria não refletirão diretamente a interação doador-receptor.

As energias reticulares, são duas das grandezas que dependem da geometria e refletem ângulos extremos de interação, um totalmente iônico e outro totalmente covalente e sendo o comportamento dos haletos da família IIB de natureza intermediária entre o iônico e o covalente, nenhum dos dois irá bem caracterizar as interações estudadas.

A entalpia reticular iônica é sempre maior em valor para os compostos de zinco em relação aos de cádmio de mesma estrutura.

Este resultado deve ser considerado como anomalia, visto "o caráter iônico do elemento" estar para os elementos da família IIB, na sequência $Cd > Zn > Hg$ (97,98). Anomalia de igual ordem, encontra Jorge em seu trabalho com trifenil fosfinóxido (45). Os compostos de mercúrio tem a entalpia iônica diminuindo com o aumento do número atômico do haleto.

A entalpia de van der Waals diminui com o aumento do número atômico do haleto. Contudo, quando se compara compostos do mesmo halogênio, observa-se que não há significativa variação quando se troca o zinco por cádmio, sendo que esta diferença com certeza está inclusa no erro experimental. Isto pode indicar que o mecanismo covalente é dependente do haleto que está ligado ao metal.

O que se refere as entalpias padrão de formação ($\Delta_f H^\ominus$) é de ligação ($\Delta_L H^\ominus$), os compostos de zinco sempre têm valores mais negativos que os de cádmio, o que sugere que as interações dos sais de zinco são mais fortes que as de cádmio, o que concorda com $\Delta_R H^\ominus$.

Um fato muito importante é o comportamento dos compostos de ZnI_2 e $CdCl_2$, que além de possuírem mesma estrutura, tem valores de $\Delta_R H^\ominus$, $\Delta_I H^\ominus$ e $\Delta_L H^\ominus$ muito próximos, só divergindo nos valores de $\Delta_M H^\ominus$, o que incorpora a sugestão de que a energia de retículo covalente é dependente do halogênio que está cristalizando. O fato da energia reticular iônica dos compostos serem muito próximos é uma anomalia, pois além do cátion $Cd(II)$ ter maior caráter iônico, o haleto que se atém a ele é menor, menos polarizável, o que a priori indicaria um comportamento mais iônico para o sal $CdCl_2$ do que o ZnI_2 .

De uma maneira geral, os compostos de mercúrio são razoavelmente estáveis na fase sólida, embora não seja possível com-

parar-se diretamente com os demais compostos por divergências de ordem estrutural e estequiométrica. Nota-se que: - nestes adutos, as moléculas do ligante estão na sua forma cristalina mais estável (cis-trans) - os dados termodinâmicos obtidos são sempre mais exotérmicos (excetuando-se $\Delta_R H^\ominus$) do que qualquer outro composto que possua o ligante trans-trans.

Para o caso particular do composto $CdDABr_2$, que dos adutos de estequiometria 1:1 é o único com o ligante cis-trans, a entalpia de ligação encaixa-se perfeitamente entre os valores dos compostos de cádmio onde a diacetamida é trans-trans, assim como outros parâmetros, como $\Delta_f H^\ominus$, $\Delta_I H^\ominus$ e $\Delta_M H^\ominus$, que se encaixam dentro das mesmas sequências de valores que ocorrem para os compostos de zinco, contudo comparações não são permitidas. Os únicos valores que refletem a questão estrutural são $\Delta_R H^\ominus$ e $\Delta_L H^\ominus$ o que já foi comentado.

V. CONCLUSÕES

Os dados experimentais acima descritos, permitem que se conclua que:

a) os compostos são instáveis fora do estado sólido, o que impossibilita a medida da entalpia de reação na fase gasosa.

b) o comportamento estrutural do ligante e daí dos adutos dos sais $ZnCl_2$, $ZnBr_2$, ZnI_2 , $CdCl_2$ e CdI_2 é a mesma. Para os adutos de $CdBr_2$, $HgCl_2$ e $HgBr_2$ o ligante inverte uma das pontas de coordenação.

c) nos compostos de zinco a interação é mais intensa do que para os de cádmio de mesmas estruturas e estequiometrias. Os compostos de mercúrio demonstram estabilidade acentuada na fase sólida, devido a conformação do ligante.

d) a energia reticular parece ser muito dependente do haleto que se atém ao metal.

e) a acidez do metal diminui com o aumento do número atômico do haleto.

f) não existe correlação entre os dados espectroscópicos e termoquímicos.

De tudo isto, evidencia-se a carência de um número maior de dados sobre estes adutos, pois, devido a sua complexidade, torna-se difícil correlacionar dados termoquímicos a espectroscópicos, que talvez existam, e ainda não são permitidos entender totalmente.

VI. BIBLIOGRAFIA

1. J. Howell and M. Huges, *Chem. Soc. Rev.*, 4, 435, (1976).
2. I. Lindqvist, "Inorganic Adduct of Oxo-Compounds", Springer-Verlag (1963), Uppsala.
3. F. D. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, 3a. Edição (1972), cap. 18.
4. J. E. Huhely, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper and Row Publishers (1972), pag. 450, S. I. Edition.
5. O. Olovsson, *Acta Chem. Scand.*, 14, 1453, (1960).
6. I. Evans, *J. Chem. Soc.*, 1209, (1940).
7. K. J. Fisher and R. S. Drago, *Inorg. Chem.*, 14, 2805 (1975).
8. F. D. Cotton and I. Bannister, *J. Chem. Soc.*, 1878, (1960).
9. P. S. Gentile, T. A. Shankoff and J. Carlotto, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28, 979, (1966).
10. A. S. Gonçalves, Tese de Mestrado, I.Q. Unicamp, (1976).
11. W. E. Bull, S. K. Madam and J. E. Willis; *Inorg. Chem.*, R, 303, (1963).
12. R. C. Paul and B. R. Sreenathan, *Indian J. Chem.*, 4, 382, (1966).
13. R. H. Pickard and J. Kenyon, *J. Chem. Soc.*, 262, (1906).
14. A. E. Shuelasluiili, *Zhur. Neorg. Khim.*, 19, 568, (1974).
15. V. A. Sharov, *Zhur. Neorg. Khim.*, 18, 2370, (1973).
16. R. Y. Aliev and M. N. Guseinov, *Chem. Abs.*, 81, 32671, (1974).
17. M. Herceg and J. Fisher, *Acta Cryst.*, 30B, 1289, (1974).
18. I. S. Ahuja and S. Singh, *Inorg. Chem. Acta*, 7, 465, (1973).
19. G. B. Aither, *J. C. S. Dalton*, 2637, (1976).
20. Orgel, "An Introduction to transition metal chemistry", Methuen, London, 1960.

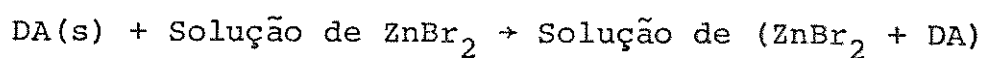
21. I. Mac Gillavery, *Z. Krist. Mineralog. Petrog.*, 94, 231, (1936).
22. M. Nardelli and L. Cavalca, *Gazz. Chim. Ital.*, 87, 1232, (1957).
23. M. Nardelli and L. Cavalca, *Acta Cryst.*, 13, 594, (1960).
24. A. Hassel and I. H. voslef, *Acta. Chem. Scand.*, 8, 1953, (1954).
25. A. Hassel and B. Römning, *Acta. Chem. Scand.*, 10, 136, (1956).
26. D. C. Bradley and M. H. Chisholm, *Acc. Chem. Res.*, 9, 273, (1976).
27. J. C. de Andrade, Y. Gushikem and Y. Kawano, *J. inorg. nucl. Chem.*, 38, 594, (1976).
28. C. S. Kranihanzel and S. C. Grenda, *Inorg. Chem.*, 4, 1037, (1965).
29. M. Nardelli, L. Cavalca and L. Coghi, *Ric. Sci.*, 27, 1, (1957).
30. M. Nardelli and L. Cavalca, *Nuovo Cimen.*, 6, 278, (1957).
31. M. Nardelli and L. Coghi, *Ric. Sci.*, 28, 379, (1958).
32. I. V. Pagotto, Y. Gushikem and C. Airoidi, *Spec. Letters*, 9(7), 417, (1976).
33. C. Airoidi and Y. Gushikem, *J. inorg. nucl. Chem.*, 34, 3921, (1972).
34. Y. Gushikem, C. Airoidi and O. L. Alves, *ib.*, 35, 1159, (1973).
35. O. L. Alves, Y. Gushikem and C. Airoidi, *ib.*, 36, 1079 (1974).
36. T. Uno and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 1068, (1956).
37. P. S. Gentile and T. A. Shankoff, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 2, 293, (1966).
38. M. F. Lappert, *J. Chem. Soc.*, 542, (1962).

39. I. P. Goldshtein and A. A. Murotova, *J. Gen. Chem., URSS*, 45, 1653, (1975).
40. M. J. Frazer, W. Gerrard and R. T. Twaits, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 25, 641, (1963).
41. I. Lindqvist and M. Zackrisson, *Acta. Chem. Scand.*, 14, 994 (1960).
42. C. T. Mortimer, "Reactions Heats and Bond Strengths", Pergamon Press, (1962).
43. R. S. Drago and N. A. Matmiyoff, "Acids and Basis", Rayton Education Company (1958).
44. J. D. Con and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, (1970).
45. R. A. Jorge, Tese de Mestrado, I.Q. Unicamp, (1976).
46. A. I. Vogel, "Química Orgânica - Análise Orgânica Qualitativa", Ao Livro Técnico S.A. (1971).
47. J. A. V. Butler e R. T. Hamilton, *J. Chem. Soc.* 2283, (1932).
48. D. Chestrov, *Chem. Abstr.*, 60, 13106, (1964).
49. J. B. Polya and P. L. Tardrew, *J. Chem. Soc.*, 1081 (1948).
50. G. Tóth, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.*, 64, 101, (1970).
51. G. Schwarzenbach and H. A. Flaschka, "Complexometric Titration", Methuen and Co. Ltd. (1969), pag. 272.
52. H. A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Practice", Pergamon Press, 2nd. Edition (1967), pgs. 80 e 94.
53. B. Zigerling, "Application Bulletin - Metrohm Herissau", nº A27e, (1963).
54. J. Kjeldahl, *Z. Anal. Chem.*, 22, 366 (1883).
55. C. L. Ogg, "Treatise on Analytical Chemistry", Interscience Publishers, Edited by I. M. Kolthoff and P. J. Elving, part II, vol. 11, (1965), pag. 486.

56. A. I. Vogel, "Atentbook of Quantitative Inorganic Analysis", Longmans, 3th. Edition (1961), pg. 257.
57. W. J. Geary, Coord. Chem. Rev., 7, 81, (1971).
58. Catálogo de Apresentação do Sistema Calorimétrico LKB-8700, LKB-Produkter, Bromma, Suécia.
59. J. Irving, I. Wadsö, Acta. Chem. Scand., 18, 195, (1964).
60. S. Sunner, I. Wadsö, Sci. Tools., 13, 1, (1966).
61. G. Ojelund, I. Wadsö, Acta. Chem. Scand., 21, 1838, (1967).
62. J. D. Hill, G. Ojelund, I. Wadsö, J. Chem. Therm., 1, 111, (1969).
63. C. E. Vanderzee, D. L. King, J. Chem. Therm., 4, 675, (1972).
64. J. L. Curnutt, Ph.D. Thesis, University of Nebraska, 1968.
Citado em 63.
65. S. R. Gunn, J. Chem. Therm., 2, 535, (1970).
66. International Union of Pure and Applied Chemistry Comission on Physicochemical Measurements and Standard, Sub-comission on Calibration and Test Materials. E. F. G. Herigton, ed., Pure and Appl. Chem., 40, 392 (1975).
67. Citado em 58.
68. W. W. Wendlant, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley and Sons (1974), cap. 2.
69. Otom Anselmo de Oliveira, comunicação pessoal.
70. José de Alencar Simoni, comunicação pessoal.
71. C. Nolde, S. O. Lawesson, J. H. Bowie and R. G. Gooks, Tetrahedron, 24, 1051, (1968).
72. E. A. Guggenheim, "Elements of Chemical Thermodynamics", 2nd. edition, The Royal Institute of Chemistry (London) 1970.
73. K. B. Yatsimirshii, Russ. J. Inorg. Chem., 6, 265, (1961).
74. A. F. Kapustinskii, Zhur. Obshch. Khim., 13, 497, (1943).

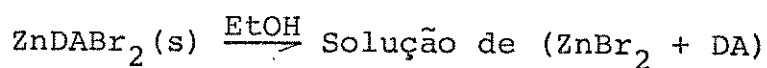
75. W. E. Dasent, "Inorganic Energetics", Penguin Books (1970), cap. 3.
76. T. C. Waddington, "Adv. Inorg. Chem. Radiochem.", Academic Press (1959), vol. 1.
77. R. P. J. Willians, Struct. Bonding, 1, 249 (1966).
78. D. D. Wagman, W. H. Evans, V. B. Parker, I. Halow, S. M. Bailey and R. H. Schumm (eds.) - "Selected Values of Thermodynamic Properties", Technical Note 270-3. National Bureau of Standards: Washington DC (1968).
79. M. L. Mc Glashan, "Physicochemical Quantities and Units". The Royal Institute of Chemistry (London), 2nd. edition (1971).
80. I. Wadsö, Acta. Chem. Scan., 19, 1079, (1965).
81. I. Barin, O. Knacke and O. Kubachewski, "Thermochemical Properties of Inorganic Compounds", Spring-Verlag, N. York, (1973).
82. W. H. Evans, S. Rossini and D. D. Wagman, "Selected Valens of Chemical Thermodynamic Properties" Circular 500, National Bureau of Standards, U.S. Govt. Printing Office, Washington, 1952.
83. F. W. Evans and H. A. Skinner, Trans. Faraday Soc., 55, 260, (1959).
84. Codata, J. Chem. Therm., 4, 331, (1972).
85. Citado em 78.
86. O. Kubeschewski, E. LL. Evans and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, Ltd. (1967), England.
87. K. K. Keley, Bull. U.S. Bur. Mines, nº 447, (1950).
88. L. Bremer, G. R. Somayajulu and E. Brackett, Chem. Rev., 63, 111, (1963).
89. J. C. Barnes and C. S. Ducan, J. C. S. Dalton, 1732, (1972).

90. Y. Kuroda, Y. Saito, K. Machida and T. Uno, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45, 2413, (1972).
91. Y. Kuroda, Y. Saito, K. Machida and T. Uno, *Spect. Acta.*, 29, 411, (1973).
92. T. Uno and K. Machida, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34, 551 (1961).
93. J. R. Ferraro, "Low-Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds", Plenum Press, New York, (1971).
94. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", Wiley-Interscience, New York, 1970, 2nd. Edition.
95. G. Marcotrigiano, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 422, 80, (1976).
96. G. C. Pellacani, G. Peyronel and R. Coronati, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1619, (1976).
97. R. J. P. Williams and J. D. Hall, *Struct. Bonding*, 1, 249, (1966).
98. C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, "Inorganic Chemistry", Oxford University Press, (1966).

VII. APÊNDICE: TABELAS TERMOQUÍMICASTabela 1. Dados termoquímicos referentes ao processo:

$(N^\circ/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de DA	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
3,491	0,705
6,713	1,186
8,652	1,710
11,734	2,264
12,809	2,737
13,721	2,550

$$\Delta H^\ominus = (+28,50 \pm 0,16) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 2. Dados termoquímicos referentes ao processo:

$(N^\circ/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de ZnDABr ₂	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
5,771	0,191
6,973	0,310
7,972	0,342
8,981	0,387
10,517	0,419
15,802	0,561

$$\Delta H^\ominus = (3,31 \pm 0,21) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

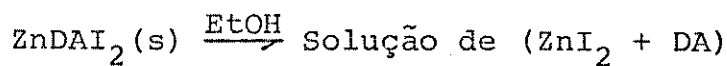
Tabela 3. Dados termoquímicos referentes ao processo:



$(N^\circ/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de DA	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
2,661	0,431
3,042	0,485
3,788	0,650
4,383	0,830
6,624	1,450
7,901	1,641

$$\Delta H^\ominus = (24,42 \pm 0,32) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

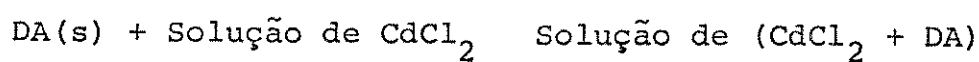
Tabela 4. Dados termoquímicos referentes ao processo:



$(N^\circ/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de ZnDAI ₂	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
3,792	-0,590
6,731	-1,180
7,990	-1,041
8,564	-1,274
8,922	-1,452
11,241	-1,802

$$\Delta H^\ominus = (-15,62 \pm 0,12) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

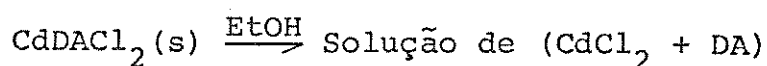
Tabela 5. Dados termoquímicos referentes ao processo:



$(N^\ominus/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de DA	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
7,812	1,401
10,990	2,256
12,473	2,752
14,253	2,901
16,231	3,272
20,602	4,210

$$\Delta H^\ominus = (21,32 \pm 0,26) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

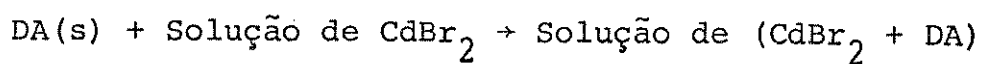
Tabela 6. Dados termoquímicos referentes ao processo:



$(N^\ominus/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de CdDACl ₂	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
3,391	0,712
3,990	0,907
5,652	1,380
6,712	1,493
8,701	2,136
10,542	2,533

$$\Delta H^\ominus = (25,39 \pm 0,14) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

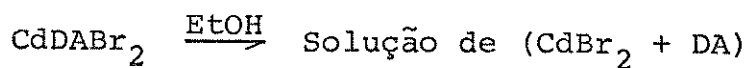
Tabela 7. Dados termoquímicos referentes ao processo:



$(N^\ominus/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de DA	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
2,771	0,669
3,450	0,712
4,752	1,030
5,839	1,181
6,591	1,410
7,788	1,621

$$\Delta H^\ominus = (19,69 \pm 0,30) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

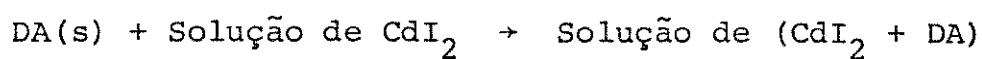
Tabela 8. Dados termoquímicos referentes ao processo:



$(N^\ominus/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de CdDABr ₂	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
4,011	0,911
6,389	1,352
7,702	1,891
8,461	2,099
8,849	2,152
8,863	2,406

$$\Delta H^\ominus = (23,44 \pm 0,22) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

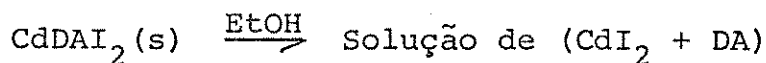
Tabela 9. Dados termoquímicos referentes ao processo:



(Nº/moles) x 10 ⁻⁵ de DA	Q _{obs} /Joule
3,130	0,576
4,218	0,815
4,542	0,782
5,011	0,973
6,022	1,151
7,339	1,593

$$\Delta H^\ominus = (23,87 \pm 0,32) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

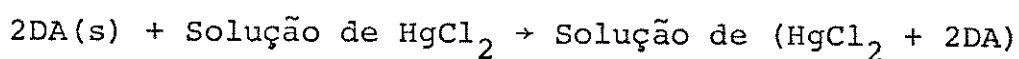
Tabela 10. Dados termoquímicos referentes ao processo:



(Nº/moles) x 10 ⁻⁵ de CdDAI ₂ (s)	Q _{obs} /Joule
1,872	0,359
2,491	0,461
3,669	0,423
4,104	0,716
4,789	0,877
6,112	1,158

$$\Delta H^\ominus = (19,03 \pm 0,36) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

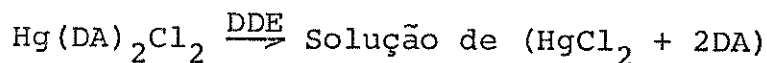
Tabela 11. Dados termoquímicos referentes ao processo:



(Nº/moles) x 10 ⁻⁵ de DA	Q _{obs} /Joule
3,271	1,352
5,539	2,021
6,230	2,382
6,894	2,949
7,582	3,220
8,271	3,433

$$\Delta H^\ominus = (44,01 \pm 0,12) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

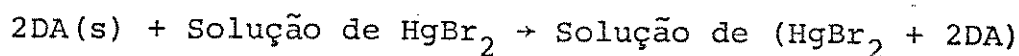
Tabela 12. Dados termoquímicos referentes ao processo:



(Nº/moles) x 10 ⁻⁵ de Hg(DA) ₂ Cl ₂	Q _{obs} /Joule
1,659	1,330
2,051	1,620
3,290	2,705
3,861	2,912
4,854	3,890
5,532	4,390

$$\Delta H^\ominus = (79,16 \pm 0,27) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

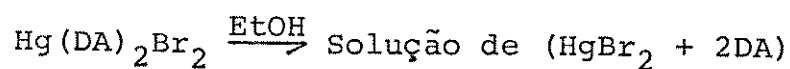
Tabela 13. Dados termoquímicos referentes ao processo:



$(N^\ominus/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de DA	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
4,009	1,659
4,840	1,952
5,651	2,433
6,439	2,521
7,411	3,052
9,002	3,749

$$\Delta H^\ominus = (41,63 \pm 0,21) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 14. Dados termoquímicos referentes ao processo:



$(N^\ominus/\text{moles}) \times 10^{-5}$ de $\text{Hg(DA)}_2\text{Br}_2$	$Q_{\text{obs}}/\text{Joule}$
3,731	2,178
4,944	2,886
5,632	3,287
6,412	3,743
6,716	3,920
8,436	4,924

$$\Delta H^\ominus = (58,37 \pm 0,19) \text{ kJ.mol}^{-1}$$