

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE À REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA
POR EDEMIR ANTONIO DIGIAMPIETRI E APROVADO PELA COMISSÃO
JULGADORA"

Campinas, 10 de janeiro de 1991



Prof. Dr. Claudio Airoidi

Termoquímica de adutos de tioacetamida e
tiobenzamida com cloretos do
grupo do zinco

Tese de Mestrado

Edemir Antonio Digiampietri

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Campinas - 1990



A mais importante pessoa de minha vida, minha esposa Janile, companheira inseparável e dedicada que com paciência, compreensão e amor renova minhas forças para enfrentar as dificuldades da vida.

Aos meus filhos Flavio e Guilherme pela alegria constante no dia a dia e aos meus pais e irmão pela confiança, ponderação e estímulo.

A Deus por tudo
que me deu e tem dado.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de deixar meus sinceros agradecimentos a todas as pessoas que direta ou indiretamente, estiveram envolvidas na execução deste trabalho.

Ao meu orientador Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela supervisão e ajuda constante, a quem o tempo ensina a admirar.

A Antonio Gouveia de Souza por tudo.

Aos colegas de laboratório Júnior, Rita, Edésio, Severino, Missao, Vânia, Sílvia, Carlos, Sirlei, Eva, Lauro, Margarida, Silvana, Elza e Gunter e aos meus grandes amigos particulares Peri e Luís.

Aos meus cunhados Cleusa e Arnaldo e ao colega Aluísio pela amizade e hospitalidade.

À diretoria do Instituto de Química pelas facilidades concedidas.

Ao CNPq pelas bolsas concedidas.

Aos professores Dr.^S Yoshitaka Gushikem, Aécio Pereira Chagas e Pedro Oliver Lozano.

À Neusa Morais e Cássia Rigoletto, pela ajuda técnica e amizade.

À Sílvia Janzon pelo trabalho datilográfico.

Ao amigo Walter pela revisão.

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DE FIGURAS.....	<i>ii</i>
ÍNDICE DE TABELAS.....	<i>iv</i>
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES.....	<i>vii</i>
RESUMO.....	<i>ix</i>
ABSTRACT.....	<i>x</i>
1 - INTRODUÇÃO.....	01
2 - OBJETIVO.....	17
3 - PARTE EXPERIMENTAL.....	19
3.1 - Preparação e Purificação das Substâncias.....	19
3.2 - Preparação dos Adutos.....	20
3.3 - Caracterização dos Adutos.....	21
3.4 - Calorimetria em Solução.....	23
4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	31
5 - CONCLUSÕES.....	58
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	60
APÊNDICE.....	72

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1 - Estrutura em cadeia de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{ta}$	11
Figura 2 - Estrutura cristalina do aduto $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	12
Figura 3 - Estrutura cristalina do aduto $\text{CdI}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	14
Figura 4 - Estrutura cristalina do $\text{HgI}_2 \cdot \text{detb}$	15
Figura 5 - Estrutura cristalina do dímero $\text{HgI}_2 \cdot \text{tb}$	16
Figura 6 - Processo de dissolução de tiobenzamida em so- lução de CdCl_2 dissolvido em HCl/EtOH	26
Figura 7 - Processo de dissolução de ZnCl_2 em EtOH	27
Figura 8 - Q_{obs} em função do número de mols para a disso- lução de tiobenzamida em solução de CdCl_2 em HCl/EtOH a 298,15 K.....	29
Figura 9 - Q_{obs} em função do número de mols para a disso- lução de ZnCl_2 em EtOH a 298,15 K.....	30
Figura 10 - Curva termogravimétrica do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	35
Figura 11 - Curva termogravimétrica do $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	36
Figura 12 - Curva termogravimétrica do $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	37

Figura 13 - $\bar{D}(M-S)$ em função do número atômico para com	
plexos dos metais da família do zinco.....	56

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1 - Efeito térmico do processo de dissolução do $\text{CdCl}_2(\text{s})$ em HCl/EtOH	28
Tabela 2 - Resultados da análise do teor de metal (%) en- contrado (enc.) e esperado (esp.) e temperatu- ras de início de decomposição (K) via termo- gravimetria.....	32
Tabela 3 - Resultados de termogravimetria.....	34
Tabela 4 - Principais bandas de absorção na região do in- fravermelho (cm^{-1}) dos cloretos metálicos com ta e tb.....	41
Tabela 5 - Entalpias padrão molar de dissolução dos sais, ligantes e adutos a 298,15 K.....	45
Tabela 6 - Entalpias padrão de reação "ácido base" ($\Delta_r H_m^\ominus$) a 298,15 K.....	46
Tabela 7 - Entalpias molares padrão de formação e subli- mação dos cloretos metálicos e ligantes.....	47
Tabela 8 - Dados termoquímicos dos adutos a 298,15 K (kJ mol^{-1}).....	50
Tabela 9 - Dados de entalpias de sublimação.....	52

Tabela 10 - Entalpia média da ligação metal-enxofre (kJ mol ⁻¹) para adutos do grupo do zinco, tendo o enxofre como átomo doador.....	55
Tabela 11 - Variação da entalpia do processo: $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{ZnCl}_2(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	72
Tabela 12 - Variação da entalpia do processo: $2\text{ta}(\text{s}) + \text{ZnCl}_2(\text{sol.}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{ta}(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	72
Tabela 13 - Variação da entalpia do processo: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{ta}(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{ta}(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	73
Tabela 14 - Variação da entalpia do processo: $\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{ZnCl}_2(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	73
Tabela 15 - Variação da entalpia do processo: $2\text{tb}(\text{s}) + \text{ZnCl}_2(\text{sol.}) = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tb}(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	74
Tabela 16 - Variação da entalpia do processo: $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tb}(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tb}(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	74
Tabela 17 - Variação da entalpia do processo: $\text{CdCl}_2(\text{s}) + \text{MeOH} = \text{CdCl}_2(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	75
Tabela 18 - Variação da entalpia do processo: $2\text{ta} + \text{CdCl}_2(\text{sol.}) = \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ta}(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	75
Tabela 19 - Variação da entalpia do processo: $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ta}(\text{s}) + \text{MeOH} = \text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ta}(\text{sol.}) \dots\dots\dots$	76

Tabela 20 - Variação da entalpia do processo:



Tabela 21 - Variação da entalpia do processo:

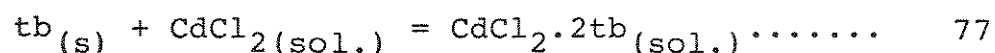


Tabela 22 - Variação da entalpia do processo:

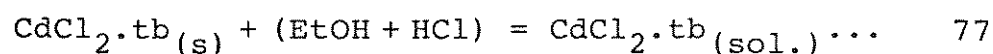


Tabela 23 - Variação da entalpia do processo:



Tabela 24 - Variação da entalpia do processo:

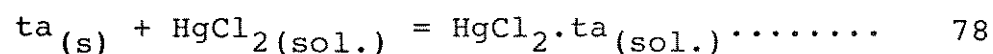


Tabela 25 - Variação da entalpia do processo:

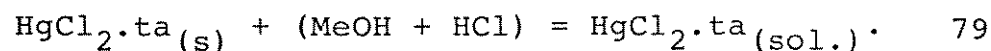


Tabela 26 - Variação da entalpia do processo:

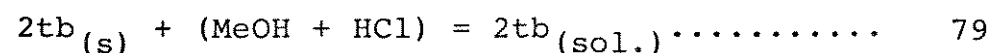


Tabela 27 - Variação da entalpia do processo:

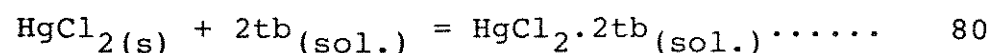


Tabela 28 - Variação da entalpia do processo:



SÍMBOLOS E ABREVIações

ta	- tioacetamida (etanotioamida)
tb	- tiobenzamida (benzenocarbottioamida)
U	- uréia
tu	- tiouréia
dmtb	- N,N-dimetiltiobenzamida
detb	- N,N-dietiltiobenzamida
bipyo	- 2,2'-bipiridina - N,N'-dióxido
cit	- citosina
mcit	- metilcitosina
PD	- pentano-2,4-dionato
MeOH	- metanol
EtOH	- etanol
$\Delta_i H_m^\ominus$	- variação de entalpia padrão molar de dissolução
$\Delta_r H_m^\ominus$	- variação de entalpia padrão molar de reação "ácido-base"
$\Delta_f H_m^\ominus$	- variação de entalpia padrão molar de formação
$\Delta_D H_m^\ominus$	- variação de entalpia padrão molar de decomposição
$\Delta_M H_m^\ominus$	- variação de entalpia padrão molar reticular
$\Delta_s^g H_m^\ominus$	- variação de entalpia padrão molar de sublimação
$\Delta_g H_m^\ominus$	- variação de entalpia padrão molar de reação em fase gasosa
$\Delta_c H_m^\ominus$	- variação de entalpia padrão molar de combustão
$\bar{D}(M-L)$	- entalpia padrão molar média da ligação metal-ligante
S	- entropia
θ	- função padrão
ν	- frequência
s	- sólido

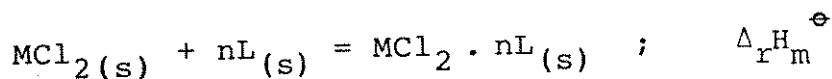
l - líquido
g - gasoso
n - número de mols
T - temperatura termodinâmica
P - pressão termodinâmica
K - Kelvin
t - tempo
R - constante universal dos gases
kJ - quilojoule
sol. - solução
m - massa da substância
Q_{obs} - efeito térmico observado

RESUMO

Pela reação de MCl_2 ($M = Zn, Cd, Hg$), com os ligantes (L) tioacetamida (ta) e tiobenzamida (tb) foram obtidos os adutos $MCl_2 \cdot nL$ ($n = 1$ ou 2), os quais foram caracterizados através de ponto de fusão, análise elementar, termogravimetria e espectroscopia na região do infravermelho.

Os dados de ponto de fusão e termogravimetria indicam que, possivelmente, estes compostos não existem em fase gasosa. Pela análise do espectro infravermelho verifica-se que, a coordenação ocorre pelo átomo de enxofre dos ligantes.

Com a determinação da entalpia padrão da reação ($\Delta_r H_m^\ominus$):



foram calculadas as entalpias padrão de formação ($\Delta_f H_m^\ominus$), de decomposição ($\Delta_D H_m^\ominus$) e reticular ($\Delta_M H_m^\ominus$) dos adutos.

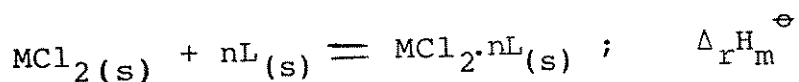
A partir dos resultados termoquímicos deduzimos a acidez ($Hg > Zn > Cd$) e basicidade ($ta > tb$) dos metais e ligantes, respectivamente. Calculamos a entalpia média da ligação metal-enxofre, $\bar{D}(M-S)$ obtendo-se a sequência $\bar{D}(Cd-S) > \bar{D}(Zn-S) > \bar{D}(Hg-S)$, onde se nota uma maior tendência de coordenação do mercúrio pelo ligante contendo átomo de enxofre como coordenante.

SUMMARY

Adducts $MCl_2 \cdot nL$ ($n = 1, 2$) were obtained reacting MCl_2 ($M = Zn, Cd$ and Hg) with the ligands (L) thioacetamide (ta) and thiobenzamide (tb) and further characterized by melting point, elemental analysis, thermogravimetry and infrared spectroscopy.

From melting point and thermogravimetric data, it was possible to conclude that these adducts do not exist in gaseous phase. The ligand to metal coordination was shown to occur through the sulfur atom from the vibrational spectroscopy data.

The standard enthalpy, $\Delta_r H_m^\ominus$, of the reaction:



was determined and then, the standard formation enthalpy, $\Delta_f H_m^\ominus$, decomposition standard enthalpy, $\Delta_D H_m^\ominus$, and reticular standard enthalpy, $\Delta_M H_m^\ominus$, were calculated.

From thermochemistry results, the acidity order, $Hg > Zn > Cd$, and the basicity order, $ta > tb$, were determined. The mean metal-sulfur enthalpy, $\bar{D}(M-S)$, was calculated for each metal and the following order was obtained: $\bar{D}(Cd-S) > \bar{D}(Zn-S) > \bar{D}(Hg-S)$. This result is indicating the higher coordination tendency of Hg with the ligand sulfur atom.

1 - INTRODUÇÃO

Este trabalho faz parte de uma sistemática de estudo termoquímico dos adutos formados entre cloretos dos elementos do grupo do zinco com moléculas orgânicas que têm o comportamento de base de Lewis. Em particular, exploram-se aqui ligantes que possuem, na molécula, o átomo de enxofre como doador. Este estudo enquadra-se na sistemática termoquímica, que vem sendo desenvolvida no Instituto de Química da UNICAMP. Desta maneira, amplia-se o conhecimento desta classe de compostos, conhecida como adutos (1), cujo enfoque mais estruturalista, já vem sendo feito há muito tempo.

Uma das aplicações de destaque da termoquímica tem sido o desenvolvimento de métodos para a determinação das entalpias padrão de formação, as quais têm fornecido bons resultados para as moléculas orgânicas. Embora métodos semelhantes possam, a princípio, ser aplicados, para substâncias inorgânicas e organometálicas, isto tem levado a resultados menos satisfatórios, o que se explica pelo número relativamente pequeno de valores experimentais disponíveis para este tipo de compostos (2, 3). Uma breve descrição de diversas técnicas calorimétricas e suas aplicações no estudo de uma variedade de problemas químicos, foi feita por Izatt e colaboradores (4).

Os metais do grupo do zinco formam adutos com uma grande variedade de ligantes, principalmente com moléculas contendo como átomos doadores enxofre, oxigênio e nitrogênio (5, 6). Escolheu-se para este estudo os ligantes tioacetamida (ta) e tio-

benzamida (tb), visto que dados calorimétricos para complexos contendo ligações metal-enxofre são, em geral, escassos, enquanto que para complexos metálicos contendo oxigênio e nitrogênio já ocorrem em quantidade pouco maior (7 - 9).

A importância do conhecimento das interações dos íons metálicos com átomos ligantes de nitrogênio e oxigênio no entendimento de processos biológicos e industriais como fotossíntese e fixação de nitrogênio em plantas é citada em trabalho recente (9). O interesse na determinação da entalpia de ligação metal-enxofre insere-se no atual desenvolvimento da química dos compostos organometálicos de metais de transição, em consequência das propriedades que esses compostos têm revelado, as quais têm encontrado aplicação no domínio da catálise (10), bioquímica (11) e quimioterapia (12).

Para a compreensão da reatividade destes compostos há a necessidade de um melhor conhecimento da natureza da ligação nos mesmos. A contribuição dos métodos termoquímicos têm-se revelado bastante promissora, visto possibilitar a determinação de parâmetros que permitem a determinação de entalpias de ligação.

Um fato que contrasta com a importância da ligação metal-enxofre é que, muito embora exista uma enormidade de compostos envolvendo esta ligação, há uma escassez de dados energéticos referentes à mesma. O número de artigos que se publicam atualmente, descrevendo a síntese, caracterização e propriedades de complexos de enxofre é elevado. Este fato demonstra a química extraordinariamente rica deste elemento, a qual tem sido atribuída, quer à intervenção na ligação dos orbitais 3d vazios, de

baixa energia (13), quer à existência de pares eletrônicos 3p, não ligantes, de elevada polarizabilidade (14, 15), embora não haja ainda certeza sobre qual desses fatores é predominante (16, 17).

Existe uma variedade muito grande de complexos contendo enxofre como ligante (14), os quais têm encontrado aplicações quer como catalisadores em diversos processos industriais, quer como modelos para o estudo de fenômenos físico-químicos que acompanham os processos catalíticos. Assim, nas áreas de bioquímica e de catálise é que podemos buscar os exemplos mais significativos da importância das interações metal-enxofre.

Cunha Pereira (18) descreve com detalhes a importância das ligações metal-enxofre no plano biológico, onde fazem parte da constituição de muitas metaloproteínas e metaloenzimas essenciais na catálise de reações ácido-base e de oxidação-redução dos organismos vivos, bem como no domínio da catálise propriamente dita, devido à utilização dos compostos de enxofre como catalisadores em inúmeros processos.

Com relação aos elementos zinco, cádmio e mercúrio cujas estruturas eletrônicas são $[\text{Ar}]3d^{10}4s^2$, $[\text{Kr}]4d^{10}5s^2$ e $[\text{Xe}]4f^{14}5d^{10}6s^2$ respectivamente, nos interessamos apenas no estado de oxidação (II), estado este que apresentam na maioria dos compostos, com exceção do mercúrio, que também aparece no estado de oxidação (I) na forma de íon Hg_2^{2+} . Não há evidência para estados de oxidação maiores que (II), pois os terceiros potenciais de ionização são extremamente altos e as energias de solvatação ou formação reticular não são suficientes para estabilizar qui-

micamente o estado de oxidação (III) (19, 20). Na forma de íons bivalentes $M(II)$, formam compostos em que não há efeito de estabilização por campo cristalino, devido aos orbitais d completos, de modo que a estereoquímica desses compostos é determinada somente por considerações de tamanho, interações eletrostáticas e participações covalentes na ligação (19 - 21).

Como os orbitais d não estão disponíveis para ligações, os elementos apresentam poucas propriedades associadas aos elementos de transição, não apresentando valência variável e quase que a totalidade de seus compostos são brancos.

Os haletos de zinco e cádmio apresentam estruturas relativamente iônicas, enquanto os haletos de mercúrio são tipicamente covalentes, fato que se reflete claramente na solubilidade dos mesmos em solventes polares, onde temos a sequência $Zn > Cd > Hg$ (7). Os haletos de zinco (cloreto, brometo e iodeto), possuem geometria tetraédrica, onde cada íon metálico fica coordenado a quatro haletos e cada haleto coordena-se a dois átomos de metal (7, 11).

Os haletos de cádmio, têm geometria octaédrica, onde cada íon metálico fica coordenado a seis haletos e cada haleto coordena-se a três átomos de cádmio (7, 11).

A pequena separação dos orbitais d-s para Hg^{2+} sugere que pode ocorrer a mistura dos mesmos, resultando numa distorção do arranjo de coordenação. Assim, os haletos de mercúrio apresentam estruturas octaédricas distorcidas, onde o átomo de mercúrio fica envolvido por seis haletos, sendo que apenas dois coordenam-se diretamente ao metal, ficando os outros quatro li-

gados por forças de Van der Waals. Cada haleto envolve-se com três átomos de mercúrio, ficando coordenado a um deles e ligado aos outros dois por forças de Van der Waals (20, 22, 23).

Ao formar compostos de coordenação a partir dos halletos acima citados, é necessário que ocorra rompimento das ligações metal-haleto para a conseqüente formação de ligações metal-ligante. Tem-se uma interação ácido-base de Lewis onde os íons zinco (II), cádmio (II) e mercúrio (II) funcionam como ácidos e o ligante como base (23).

Podemos conceituar como adutos, complexos moleculares ou compostos de adição, os compostos resultantes da reação $A+B=A:B$ que segundo Lewis é classificada como uma reação ácido-base ou reação doador-receptor, onde A é uma espécie neutra (haleto-metálico) capaz de receber um par eletrônico (ácido de Lewis ou receptor) e B é uma espécie neutra capaz de doar um par eletrônico (base de Lewis ou doador), o qual está indicado por dois pontos (1, 24 - 27).

A tendência em formar compostos de coordenação está relacionada com o caráter de moleza e dureza dos íons metálicos (28). O zinco tem comportamento de ácido duro, tendendo portanto, a formar ligações fortes com flúor e oxigênio (bases duras). Já o mercúrio tem caráter de ácido mole, tendendo a formar compostos de coordenação mais estáveis com bases moles, tais como as derivadas de fósforo e enxofre. O cádmio, como esperado, apresenta comportamento intermediário entre o zinco e o mercúrio (19, 29, 30).

Os elementos do grupo do zinco formam adutos com vá-

rios tipos de ligantes, sendo mais comum com ligantes contendo enxofre e oxigênio como átomos doadores (5, 6). A química estrutural destes adutos tem despertado grande interesse, principalmente devido à importância do tipo de ligação formada nos referidos adutos e também do relevante papel biológico desempenhado por estes elementos, onde o zinco parece ser um dos mais importantes metais, sendo essencial para plantas e animais, estando contido em diversas proteínas, e só perdendo em valor para o ferro (19, 20).

Zinco é um micronutriente essencial para todas as formas de vida, desde micróbios até o homem, tendo uma grande variedade de funções bioquímicas. Algumas características comuns da deficiência de zinco no homem são problemas de visão, alteração no metabolismo de lipídios e inibição no desenvolvimento, além de ser essencial ao crescimento e maturação do sistema nervoso (31, 32).

Embora exista uma quantidade relativa de complexos envolvendo ligações metal de transição-enxofre, havendo inclusive um importante artigo de revisão (8) contendo dados termoquímicos da maior parte das determinações experimentais significativas, feitas para complexos de metais de transição e elementos dos grupos do cobre e do zinco, com ligantes de enxofre, constata-se que o número de publicações envolvendo a tioacetamida e principalmente tiobenzamida, é realmente reduzido.

Para compostos de mercúrio (II) uma revisão completa foi feita por Graddon (33), enquanto Dakternieks (34) fez para zinco e cádmio. As revisões de Constable (5, 6) relacionam-se

aos três elementos.

As entalpias molares padrão de formação nos estados cristalino e gasoso, $\Delta_f H_m^\ominus(c)$ e $\Delta_f H_m^\ominus(g)$ bem como a entalpia molar padrão de sublimação, $\Delta_C^g H_m^\ominus$, foram determinadas por Gomez e Sabbah (35) para tioacetamida e tiobenzamida; por Inagaki, Murata e Sakiyama (36) para tioacetamida e por Silva, Souza e Pilcher (37) para tiobenzamida, que contém também a entalpia molar padrão de combustão, $\Delta_C H_m^\ominus$, da mesma.

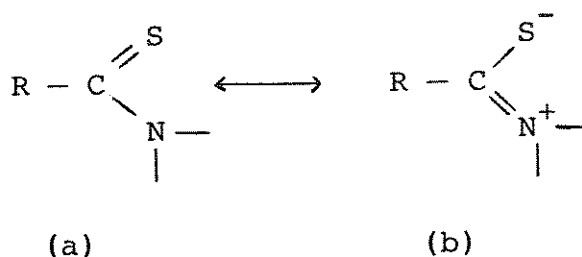
Aarts, Desseyn, Van Der Veken e Herman (38) investigaram o espectro infravermelho e Raman da tiobenzamida e tiobenzamidas substituídas. Jensen e Nielsen (39) através do estudo das bandas de absorção de selenoamidas e tioamidas, entre elas tiobenzamida e tioacetamida localizaram várias bandas características das mesmas.

Suzuki (40) investigou o espectro infravermelho da tioacetamida e tioacetamidas N-dideuteradas com o objetivo de fazer uma análise vibracional detalhada e determinar os valores das constantes de força. Ray e Sathyanarayana (41) apresentaram o espectro Raman laser da tioacetamida e fizeram uma reinvestigação das vibrações normais da mesma e suas sete moléculas isotópicas. Este estudo foi feito em virtude de uma revisão das atribuições do espectro infravermelho da tioacetamida, proposta por Walter e Kubersky (42). Nesta revisão os autores atribuíram o modo de estiramento C=S em aproximadamente 975 cm^{-1} em contraposição a atribuição em 720 cm^{-1} . Segundo Desseyn, Van Der Veken e Herman (43) a extensa variação de atribuições da frequência de estiramento surge de mistura vibracional, fato

também citado por Zabcky (44).

Truter (45) fez uma determinação da estrutura cristalina da tioacetamida por raio X, a qual foi refinada por Jeffrey, Ruble e Yates (46) utilizando dados de difração de nêutrons, enquanto Hargittai, Samdal e Seip (47) determinaram sua estrutura molecular e conformação na fase de vapor por difração de elétrons.

A função tioamida pode ser representada pelas seguintes formas ressonantes (43, 47).



Embora ainda seja assunto de discussão a maioria dos autores têm atribuído uma maior contribuição à forma polar (b) (43, 47 - 49). Isto justificaria o fato de que as tioamidas são protonadas no enxofre em preferência ao átomo de nitrogênio(50). Isto também justificaria, pelo menos em parte, o fato de na maioria dos complexos estudados se observar um aumento na frequência de vibração de tensão CN e uma diminuição de frequência CS, que seria provocado pela formação da ligação metal-enxofre na complexação. Isto acarretaria uma diminuição do caráter de dupla ligação na união C-S e o correspondente aumento do caráter parcial de dupla ligação na união C-N (51).

Sabe-se assim, que, salvo algumas raras exceções (52,

53), ta e tb têm uma forte tendência a coordenar-se com metais via átomo de enxofre do grupo tiocarbonila (54 - 57) comportando-se assim como bases fracas. Desde que os haletos metálicos do grupo do zinco são ácidos fracos de Lewis, pode-se esperar a formação de complexos estáveis entre estes dois grupos de compostos (57).

A síntese de adutos entre haletos do grupo do zinco e ta é antiga e já em 1895 (58) temos uma citação do composto entre CdCl_2 e ta, surgindo mais tarde HgCl_2 e 2 ta (59). Entre 1956 e 1958 Nardelli e outros prepararam vários adutos com ligantes possuindo o enxofre como átomo doador, onde destacamos os de fórmulas $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 2 \text{ta}]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$) e $[\text{M}^{\text{II}}\text{Cl}_2 \cdot 4 \text{ta}]$ ($\text{M}^{\text{II}} = \text{Ni}, \text{Cd}$) (60). Segundo os autores, o primeiro tipo de composto tem coordenação provavelmente tetraédrica e o segundo tipo, octaédrica.

Vozza (61) analisando a reação de ta com sais de mercúrio (II) observa que em meio etanólico é encontrado o $[\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ta}]$, enquanto Petri (62) para o mesmo tipo de reação faz também referência ao $[\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}]$.

No estudo do espectro infravermelho de complexos metálicos de alquiltiouréias e ligantes relacionados, Gosavi e Rao (63) prepararam, entre outros, $[\text{MCl}_2 \cdot 2 \text{ta}]$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Cd}$) e $[\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}]$, onde concluíram que a coordenação é através do enxofre.

Em 1972, Ray e Sathyanarayana (64) publicaram dados do espectro infravermelho de complexos, N,N-dimetiltioacetamida, com HgCl_2 , CuCl e CoCl_2 . Estudos com o mesmo ligante (L) foram aprofundados em 1977 por Aarts, Desseyn e Herman (65) que prepa

raram e investigaram por medidas de condutividade e espectroscopia eletrônica, infravermelho e Raman os adutos $MCl_2 \cdot 2L$ ($M = Co, Zn, Hg$) e $MI_2 \cdot 2L$ ($M = Co, Zn, Cd, Hg$) com o objetivo de estudar a influência da substituição dos átomos do carbono tioamídico. Concluíram que todos os complexos coordenam-se pelo átomo de enxofre do ligante e são tetraédricos, sendo $CdCl_2 \cdot L$ polimérico e de estrutura não definida.

Também em 1972 e 1977 Girling e outros (66) e Lenstra e outros (67) determinaram, respectivamente, as estruturas cristalinas do [trans-dicloro-tetraquistioacetamida-níquel (II)] e do trisaduto de cloreto de cobre (I) com tiobenzamida.

Rolies e De Ranter (68) determinaram a estrutura cristalina e molecular do di- μ -cloro-bis [tioacetamida (cloro) cádmio (II)], o qual contém na célula unitária quatro unidades de $CdCl_2 \cdot ta$, onde cada átomo de cádmio é octaedricamente rodeado por um átomo de enxofre da ta e cinco átomos de cloro. A geometria octaédrica é bastante distorcida, provavelmente devido à molécula de ta, e mantém-se unida em cadeias por pontes de cloro conforme a Figura 1. A estrutura pode ser descrita como sendo constituída por infinitas cadeias unitárias de $2CdCl_2 \cdot 2 ta$ ligadas por pontes de cloro.

No ano anterior, os mesmo autores (69) já haviam determinado a estrutura do $HgCl_2 \cdot 2 ta$ (Figura 2).

A coordenação ao redor do átomo de mercúrio é octaédrica, de modo que ele se coordena a dois átomos de enxofre de duas moléculas de ta e a quatro átomos de cloro. As moléculas do ligante são planares e inclinadas em relação aos átomos de

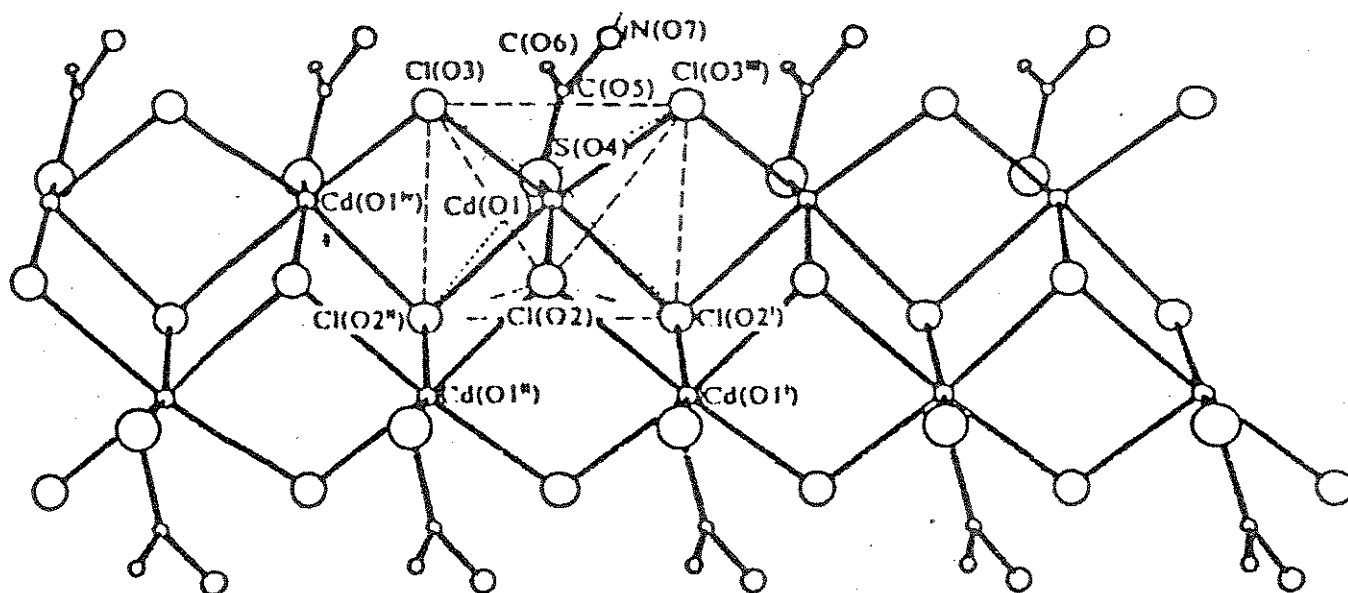


Figura 1 - Estrutura em cadeia de $\text{CdCl}_2 \cdot \text{ta}$ (68).

cloro para formar ligações de hidrogênio. O empacotamento das moléculas é completado por interações normais de Van der Waals.

Conforme mostramos anteriormente, ta atua como ligante tendo o enxofre como doador. O mesmo ocorre com a tb e seus derivados o que se comprova em vários adutos, tais como os de cobre (II) que foram obtidos e caracterizados recentemente (54), sendo estudados por medidas magnéticas de condutividade e infravermelho, com estruturas estabelecidas, onde são também apresentadas as bandas mais importantes da tb, N,N-dimetiltiobenzamida (dmtb), N,N-dietiltiobenzamida (detb) e adutos. Compostos do mesmo metal com ta e ta substituídas também foram preparadas (55, 70) porém já são conhecidos há bastante tempo (71).

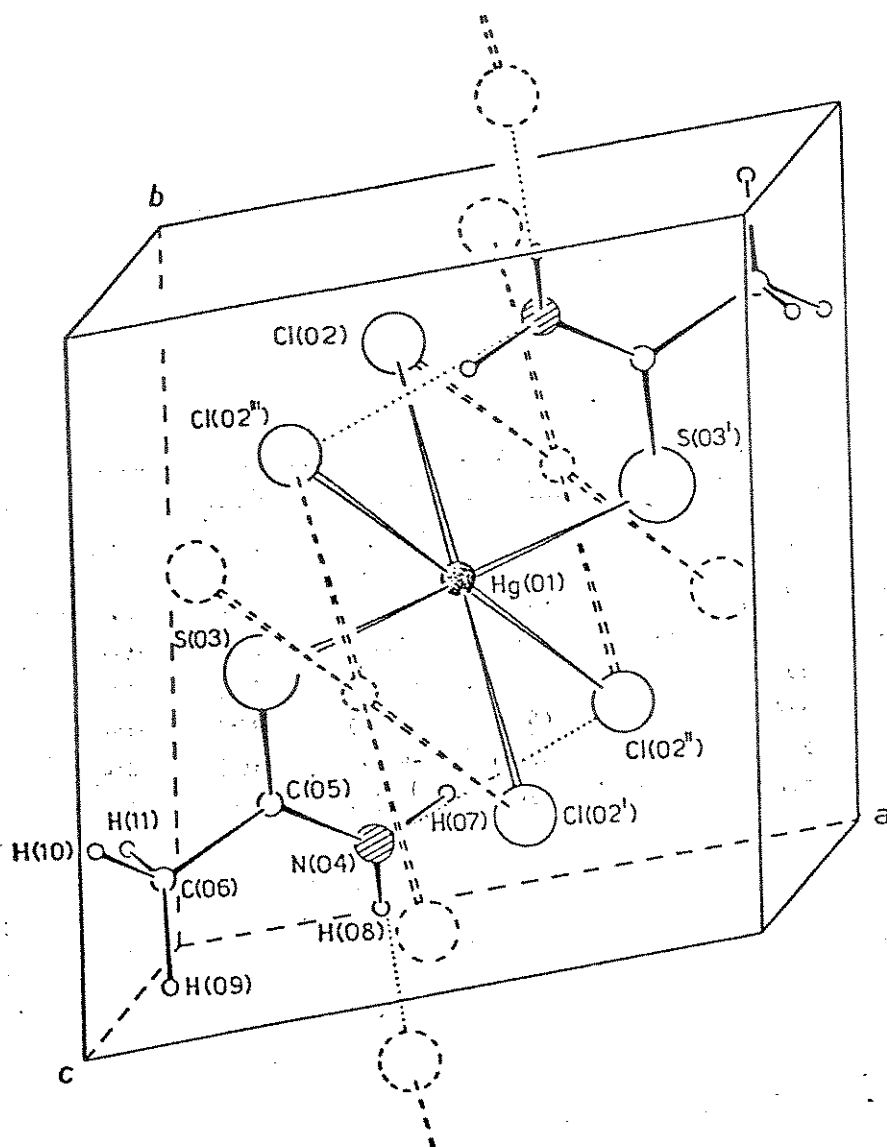


Figura 2 - Estrutura cristalina do aduto $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$ (69).

Em 1984, Sudha e Sathyanarayana (72) com o objetivo de determinar sítios de coordenação, prepararam complexos de cloretos e brometos de cobre (II), zinco (II) e cádmio (II) com N-(2-piridil)tioacetamida e N-(2-piridil) tiobenzamida. Os autores concluíram que o primeiro ligante comporta-se como bidentado coordenando-se pelo nitrogênio piridínico e enxofre tioamídico, enquanto o segundo ligante é monodentado coordenando-se pelo ni-

trogênio piridínico.

Vários adutos de tb e tb substituídos têm sido preparados por Castañeiras, Masaguer e Arquero, entre outros, devido ao interesse dos mesmos em compostos com um grupo tioamida, pois estes, ao conter um grupo tiocarbonila (CS) e um grupo amino adjacente, podem se coordenar somente através do enxofre, ou somente através do nitrogênio ou através de ambos os átomos. A capacidade doadora do ligante pode ser modificada pelos efeitos indutivos dos substituintes sobre o átomo de carbono do grupo tioamida, ou sobre o átomo de nitrogênio do grupo amino. Além disso, a diferente basicidade dos átomos de enxofre e nitrogênio podem alterar o caráter ácido do íon metálico central (52).

Assim, adutos do tipo $[\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L}]$, ($\text{L} = \text{tb}$ e dmtb) e $[\text{CoCl}_2 \cdot \text{L}']$ ($\text{L}' = \text{detb}$) foram preparados (52) e estudados por medidas elétricas e magnéticas, espectros eletrônicos e infravermelho. Os autores concluíram que os mesmos têm geometria tetraédrica e coordenam-se pelo enxofre no $\text{CoCl}_2 \cdot 2\text{L}$ e possivelmente pelo enxofre e nitrogênio no $\text{CoCl}_2 \cdot \text{L}'$.

Em 1984 (73) pela reação de haletos metálicos do grupo do zinco com tb foram obtidos os adutos $\text{MX}_2 \cdot 2\text{tb}$ ($\text{M} = \text{Zn}, \text{Hg}$; $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) e $\text{CdX}_2 \cdot \text{tb}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) os quais foram isolados e caracterizados por análise elementar, condutância, medidas de massa molecular e por estudos do espectro infravermelho, Raman e RMN ^1H . Para $\text{MX}_2 \cdot 2\text{tb}$ é proposta uma estrutura tetraédrica com simetria C_{2v} e para $\text{CdCl}_2 \cdot \text{tb}$ uma estrutura tetraédrica com simetria do esqueleto C_{2h} .

Em 1985 e 1986 (56, 57, 74) também com haletos do gru

po do zinco usou-se tb, detb e dmtb como ligantes e além das medidas de condutância e massa molecular, e estudos de espectros infravermelho e RMN ^1H , determinaram as estruturas cristalinas do $\text{CdI}_2 \cdot 2 \text{tb}$ e $\text{HgI}_2 \cdot \text{detb}$ (Figuras 3 e 4).

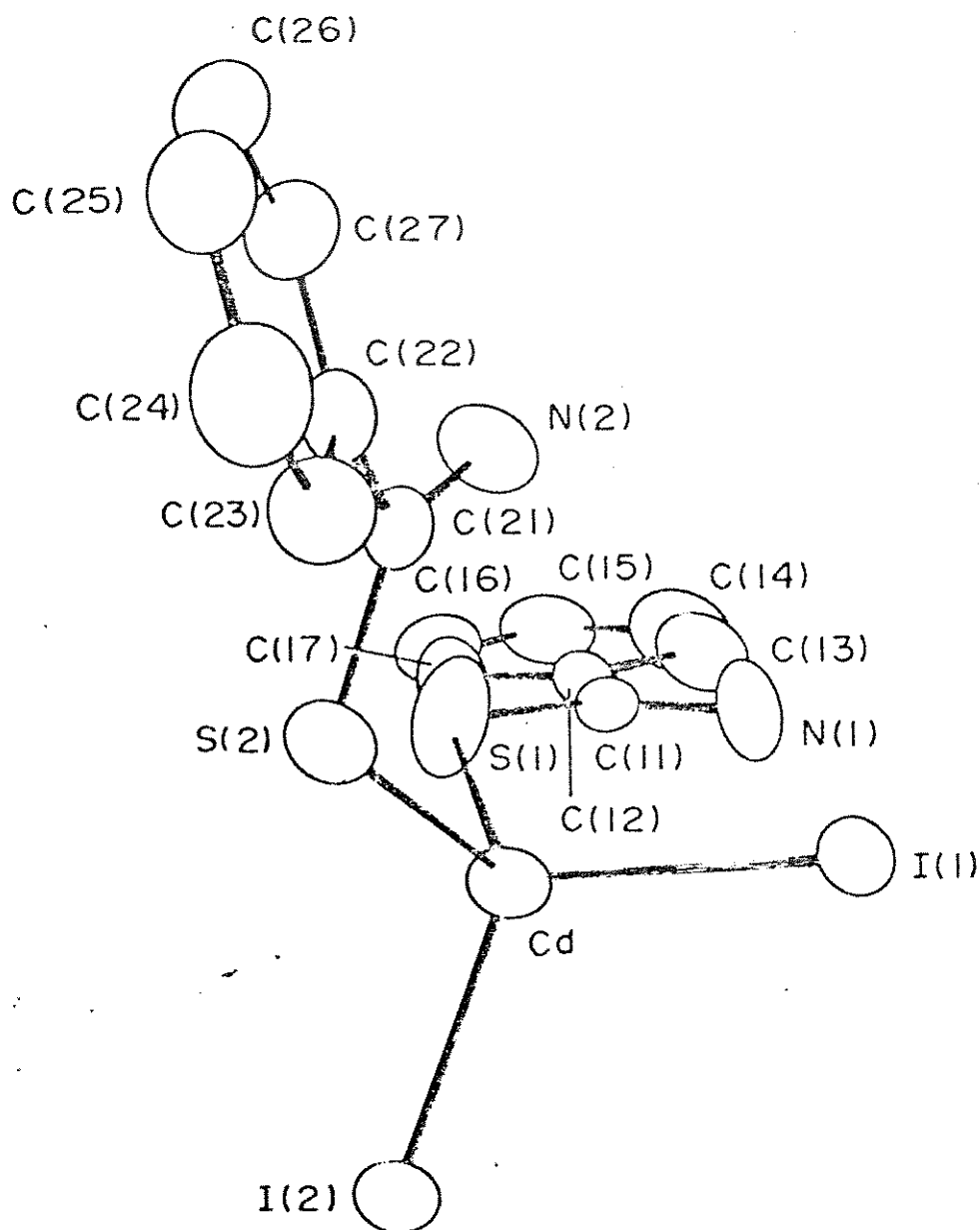


Figura 3 - Estrutura cristalina do aduto $\text{CdI}_2 \cdot 2 \text{tb}$ (57).

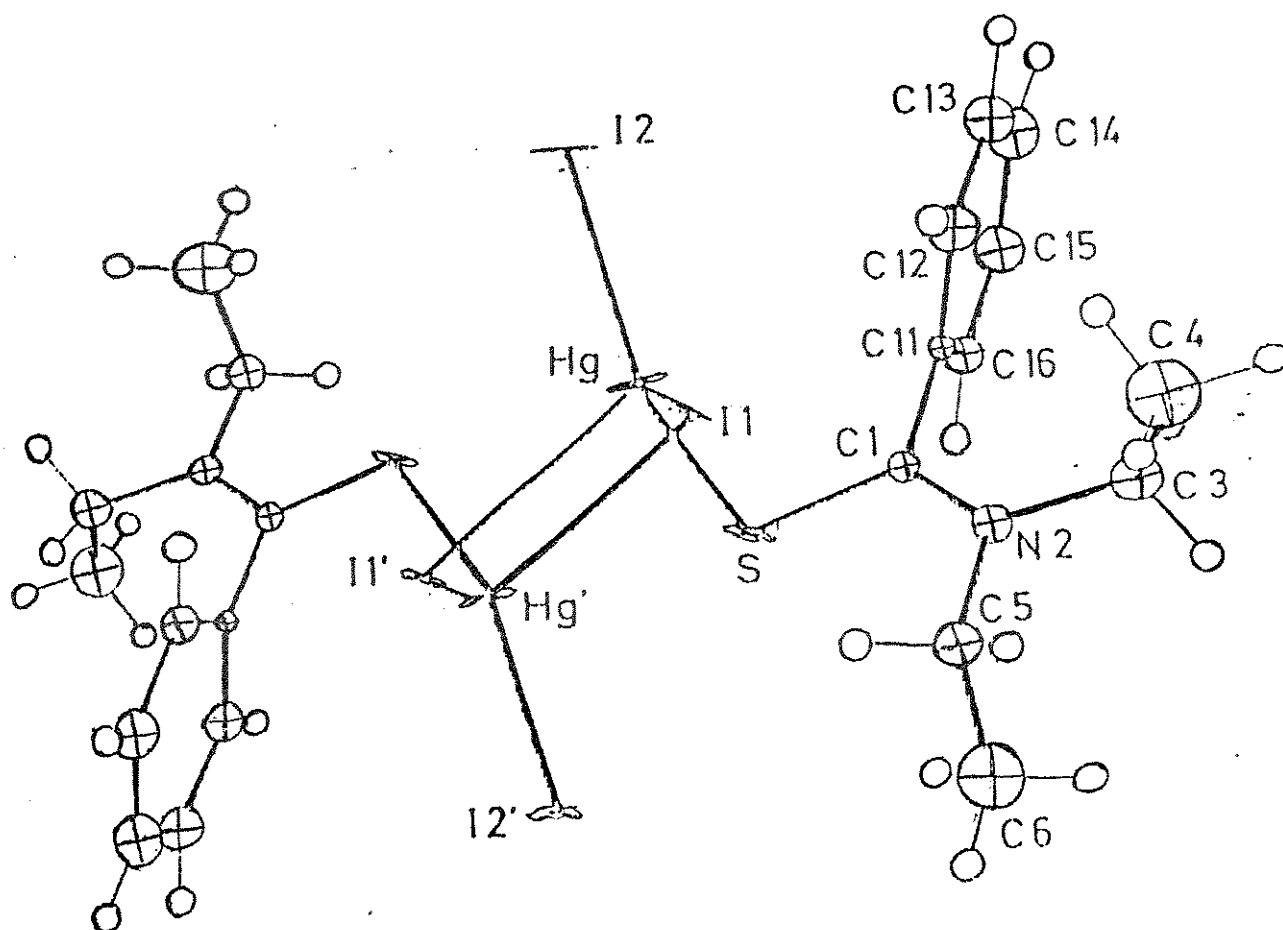


Figura 4 - Estrutura cristalina do $\text{HgI}_2 \cdot \text{detb}$ (56).

No aduto $\text{CdI}_2 \cdot 2 \text{tb}$ (Figura 3) o átomo de cádmio é rodeado por dois átomos de iodo e dois átomos de enxofre pertencentes as duas moléculas de tb, que são cristalograficamente in dependentes e diferem pouco entre si. O complexo tem coordenação tetraédrica distorcida. Já no $\text{HgI}_2 \cdot \text{detb}$ (Figura 4), a molécula é um dímero centrosimétrico onde os átomos de mercúrio têm uma coordenação tetraédrica muito distorcida e são ligados a dois átomos de iodo em ponte, um iodo terminal e um átomo de enxofre da molécula de detb. Estes parâmetros são semelhantes aos

encontrados no $\text{HgI}_2 \cdot \text{tb}$ (75) (Figura 5) que também é dimérico com uma esfera de coordenação tetraédrica distorcida para o mercúrio, com dois átomos de iodo em pontes assimétricas e duas moléculas ligantes em posição trans entre si.

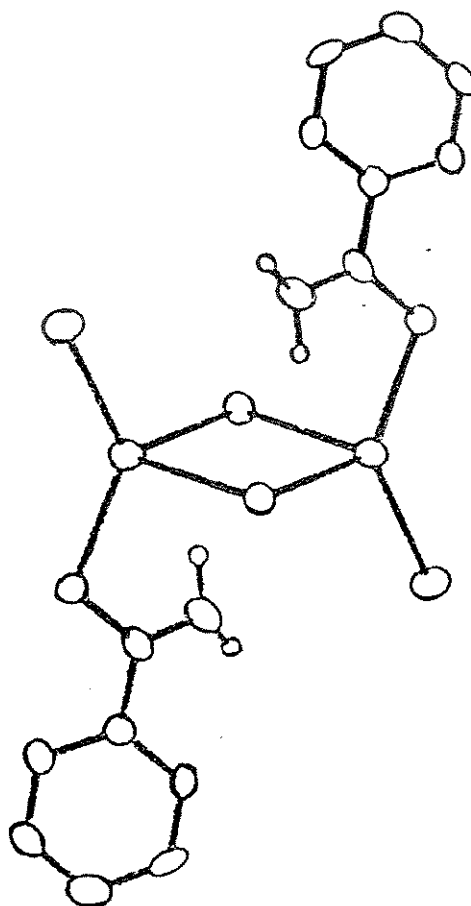


Figura 5 - Estrutura cristalina do dímero $\text{HgI}_2 \cdot \text{tb}$ (75).

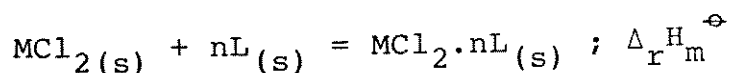
Constata-se assim, através deste levantamento bibliográfico, o enfoque estrutural dado a estes adutos, sendo que a nossa contribuição será no sentido de dar subsídios termoquímicos para o melhor entendimento de tais adutos.

2 - OBJETIVO

A finalidade deste trabalho é o estudo termoquímico de adutos entre cloretos dos metais do grupo do zinco e ligantes orgânicos contendo como átomos doadores, enxofre. Obtendo-se dados termoquímicos desses adutos podemos melhor caracterizá-los tanto quanto a estabilidade térmica, bem como, quanto aos valores da entalpia de ligação metal-ligante.

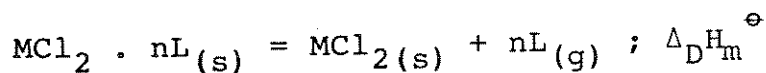
A caracterização dos compostos através de ponto de fusão, análise elementar do metal, análise termogravimétrica e espectroscopia na região do infravermelho precede a termoquímica dos mesmos.

Com a determinação da entalpia padrão ($\Delta_r H_m^\ominus$) da reação "ácido-base":

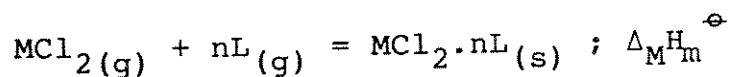


pode-se calcular além da entalpia padrão de formação do aduto ($\Delta_f H_m^\ominus$) outras grandezas termoquímicas como:

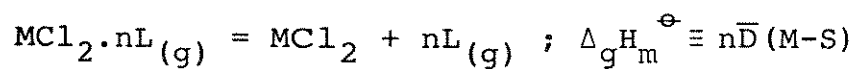
Entalpia Padrão de Decomposição



Entalpia Padrão Reticular



Entalpia Média da Ligação Metal-Enxofre $[\bar{D}(M-S)]$



Obtidas essas grandezas termoquímicas podemos estabelecer correlações entre as mesmas e entre a acidez e basicidade dos metais e ligantes.

3 - PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos a preparação e a purificação dos cloretos metálicos e ligantes, o método de preparação dos adutos e de purificação dos solventes. Serão também descritos os métodos analíticos usados nas caracterizações, bem como uma descrição da aparelhagem e métodos utilizados nas medidas termoquímicas.

3.1 - Preparação e Purificação das Substâncias

Tanto o metanol como o etanol (Merck) foram secos após o tratamento, por uma noite, com óxido de cálcio, o qual foi previamente calcinado a 1170 K por duas horas, seguido de destilação. O etanol super seco foi obtido após o refluxo com magnésio e iodo e submetido a posterior destilação (76).

A tioacetamida (Carlo Erba) e a tiobenzamida (Aldrich) foram recristalizadas em etanol anidro e secas em linha de vácuo.

O cloreto de zinco foi preparado a partir da reação de zinco metálico granulado (Backer) suspenso em éter anidro, ao qual foi borbulhado cloreto de hidrogênio anidro, até a reação se completar. A solução foi filtrada em placa porosa, sob atmosfera de nitrogênio seco, seguido da retirada do solvente do filtrado em linha de vácuo, e o sólido resultante foi seco a aproximadamente 440 K (77).

O cloreto de cádmio foi obtido pelo tratamento do produto comercial p.A. - $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ (Merck) - com cloreto de acetila à temperatura ambiente e rigorosa agitação durante 12 horas, com o sistema protegido da umidade com tubo secante de cloreto de cálcio. O sólido foi removido por filtração em placa porosa, sob atmosfera de nitrogênio seco, e o CdCl_2 puro foi seco em linha de vácuo (78).

O cloreto de mercúrio comercial p.A. (Carlo Erba) foi seco diretamente em linha de vácuo, à temperatura ambiente, durante 5 horas e usado em todas as determinações.

3.2 - Preparação dos Adutos

Como o procedimento de preparação é basicamente o mesmo para todos os adutos, damos abaixo a título de exemplo, a preparação do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ta}$.

A uma solução de etanol (EtOH) contendo 1,57 g (11,5 mmols) de ZnCl_2 , foi adicionada lentamente, com agitação contínua, uma solução alcoólica de 1,73 g (23,0 mmols) de tioacetamida (proporção 1:2). Após a adição deixou-se agitando por aproximadamente 2 horas à temperatura ambiente e após a evaporação parcial do solvente, filtrou-se com o auxílio de trompa de água, lavando-se o aduto obtido com etanol seco e gelado. O sólido foi seco em linha de vácuo por aproximadamente 3 horas a temperatura ambiente e com um leve aquecimento (330 K) durante 1 hora.

Em todas as preparações usamos como solvente álcool seco, exceto no caso do $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ta}$, onde utilizamos água, para

evitar a formação de um composto amarelo, o que parece ser CdS (79). A proporção estequiométrica cloreto metálico: ligante usada foi 1:2 e 1:4 em todos os casos, tanto a frio (temperatura ambiente) como a quente (temperatura de refluxo do solvente).

Na preparação dos adutos de ZnCl_2 , sensível à umidade do ar, utilizou-se um saco plástico, adaptado com luvas e com entrada e saída de nitrogênio seco. Quando necessário usou-se a linha de vácuo, sob atmosfera de nitrogênio, já descrito em outras teses desenvolvidas neste Instituto (80, 81).

3.3 - Caracterização dos Adutos

Todos os compostos preparados são de coloração branca e antes de serem analisados, efetuou-se um teste de estabilidade quanto à umidade, deixando-se uma pequena amostra de cada aduto exposta ao ar em um vidro de relógio e fazendo-se pesagens consecutivas durante uma hora. Com isto verificamos que todos os adutos são não higroscópicos, podendo assim serem manuseados livremente à atmosfera ambiente. Verificamos também que, o aduto HgCl_2 .ta, sofre um lento processo de decomposição escurecendo após algum tempo, com o aparecimento de uma coloração negra indicando que, possivelmente, forma-se sulfeto de mercúrio.

As pesagens para fins analíticos foram feitas em uma balança eletrônica Metler H54AR. Como os compostos já são conhecidos na literatura, foi efetuada a análise do metal para cada aduto, para que se tivesse comprovação da estequiometria do composto.

Os íons metálicos zinco e cádmio foram titulados diretamente em solução de pH 10, usando eriocromo T como indicador. O íon mercúrio foi titulado através de substituição com complexo de Mg-EDTA. Assim, o íon livre foi titulado como no caso anterior (82, 83). Aqui foi necessário o tratamento prévio com solução de água régia e leve aquecimento (aproximadamente 320 K), devido à baixa solubilidade dos adutos de mercúrio.

Os intervalos de fusão foram observados num microscópio de fusão marca Mettler FP5, onde a amostra é colocada entre lamínulas de vidro, e o efeito físico é melhor observado através de luz polarizada.

As curvas termogravimétricas foram obtidas, usando-se uma termobalança Du Pont, modelo 951. Empregou-se o método termogravimétrico dinâmico (84), aquecendo-se cerca de 1 mg de amostra, com velocidade de aquecimento constante de $10\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$ mantendo-a sob fluxo de nitrogênio seco, num intervalo de 300-1170 K.

Devido à não linearidade entre a temperatura de inflexão do termopar e da amostra, as temperaturas de inflexões registradas ao longo de cada curva termogravimétrica eram corrigidas através de uma curva de calibração com base nas temperaturas Curie (TC) de várias substâncias ferromagnéticas (85).

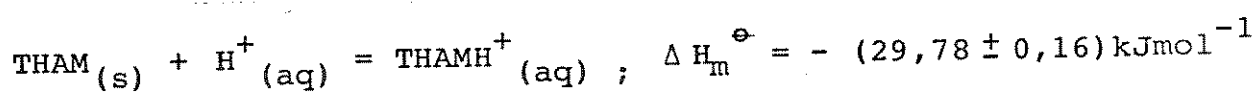
Os espectros infravermelhos foram obtidos em espectrofotômetros Perkin Elmer, modelo 1430 na região de 4000 a 200cm^{-1} , usando-se pastilha de brometo de potássio.

3.4 - Calorimetria em Solução

As medidas do efeito térmico de reação-dissolução foram realizadas em um sistema calorimétrico isoperibólico de precisão LKB-8700-1, o qual está acoplado a um registrador Goerz Eletro.

As medidas calorimétricas foram obtidas através da técnica de quebra de ampola contendo o composto dentro do solvente (metanol, etanol ou mistura com HCl), contido no vaso calorimétrico de 0,10 dm³. No interior deste vaso há um termistor de 2200 ohms e coeficiente de temperatura aproximadamente - 80 ohms K⁻¹ a 298,15 K, que funciona como sensor do efeito térmico e cujo sinal é ampliado e registrado. Ainda no interior do vaso calorimétrico, há uma resistência de aquecimento de (50,0 ± 0,5) ohms, através da qual se faz a calibração elétrica do calorímetro. O aparelho vem sendo usado há algum tempo e detalhes do mecanismo de funcionamento, bem como seu diagrama de blocos, podem ser encontrados em outras teses desenvolvidas neste Instituto (80, 81).

A exatidão e reprodutibilidade da calibração elétrica foi realizada anteriormente por Silva (86), por meio da entalpia molar de dissolução do tris(hidroximetil) aminometano ("THAM") em solução 0,1 mol.dm⁻³ de HCl, conforme recomendado pela IUPAC para este tipo de calibração (87). As medidas são obtidas através da reação calorimétrica.



e o valor de entalpia acima encontrado, pode ser comparado com o valor recomendado na literatura (88), $-(29,736 \pm 0,002) \text{kJmol}^{-1}$.

De um modo geral, os processos calorimétricos, para os quais mediram-se os efeitos térmicos, seguiram o esquema das reações abaixo:

- a) $\text{MCl}_2 (\text{s}) + \text{solvente} = \text{solução A} ; \Delta_1 H_m^\ominus$
- b) $nL_{(\text{s})} + \text{solução A} = \text{solução B} ; \Delta_2 H_m^\ominus$
- c) $\text{MCl}_2 \cdot nL_{(\text{s})} + \text{solvente} = \text{solução B} ; \Delta_3 H_m^\ominus$

Em (a) uma ampola contendo certa massa do cloreto metálico (MCl_2) é quebrado em $0,10 \text{ dm}^3$ de solvente predeterminado obtendo-se uma solução A. Em (b) outra ampola contendo uma massa de ligante (L), que satisfaz a estequiometria do aduto formado ($\text{MCl}_2 \cdot nL$), é quebrada sobre a solução A, obtendo-se uma solução B. Em (c), uma outra ampola contendo massa de aduto, é quebrada sobre outros $0,10 \text{ dm}^3$ do solvente utilizado, obtendo uma nova solução B.

As determinações das entalpias de dissolução das substâncias são feitas comparando-se os sinais dos efeitos térmicos resultantes das reações, com aqueles obtidos através da calibração elétrica no registrador.

A calibração elétrica é feita passando-se uma corrente elétrica i , em um intervalo de tempo t , na resistência de calibração R . Desta forma, o calor dissipado na mesma (efeito Joule) corresponde à variação de entalpia no calorímetro, que é dada por:

$$Q_{\text{calib}} = R \cdot i^2 \cdot t$$

Equação 1

Esse efeito Joule provoca um deslocamento d_{calib} no registrador e o efeito de dissolução da substância provoca um deslocamento d_D , correspondente à variação de entalpia dada pela equação:

$$Q_{\text{obs}} = \frac{d_D}{d_{\text{calib}}} R \cdot i^2 \cdot t = \frac{d_D}{d_{\text{calib}}} Q_{\text{calib}} \quad \text{Equação 2}$$

As Figuras 6 e 7 representam respectivamente os processos de dissolução de tb em solução de CdCl_2 em HCl /etanol (processo endotérmico) e de ZnCl_2 em etanol (processo exotérmico).

Observando as Figuras 6 e 7 verifica-se que elas são compostas de cinco segmentos. O segmento 1 corresponde à linha base que precede a quebra da ampola; o segmento 2 corresponde ao efeito térmico da dissolução da substância (d_D); o 3 corresponde à linha base após a reação atingir o equilíbrio; o 4 corresponde à calibração elétrica (d_{calib}) e o segmento 5 à nova linha base após a calibração.

O cálculo dos deslocamentos devidos aos efeitos térmicos, d_D e d_{calib} , foi feito pelo método proposto por Dickinson (89).

Para cada processo de dissolução foram feitas entre quatro a seis medidas. Os resultados estão relacionados na Tabela 1, onde são mostrados os valores de Q_{obs} para o processo de dissolução do $\text{CdCl}_2(\text{s})$ em HCl/EtOH .

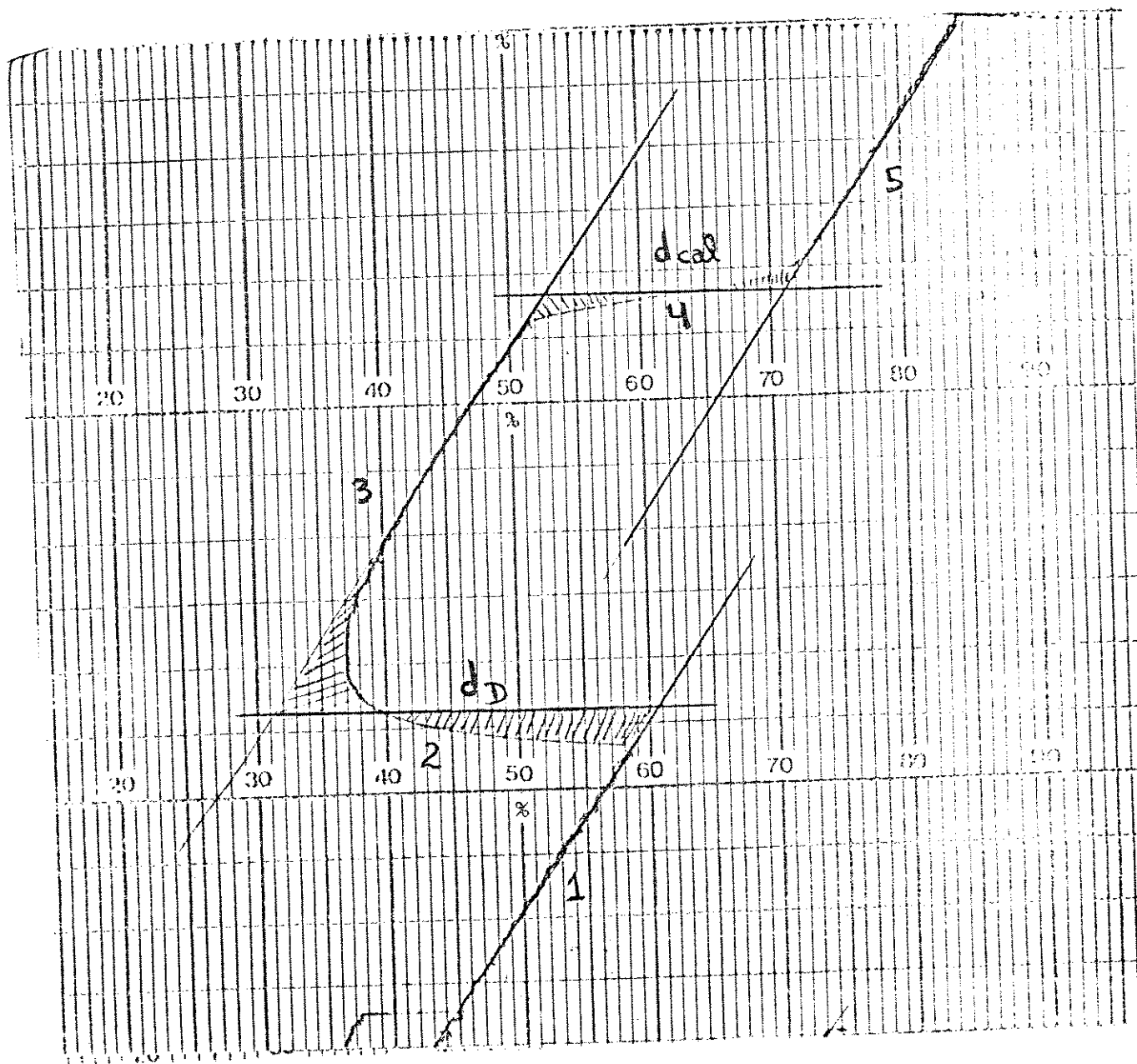


Figura 6 - Processo de dissolução de tiobenzamida em solução de CdCl_2 dissolvido em HCl/EtOH .

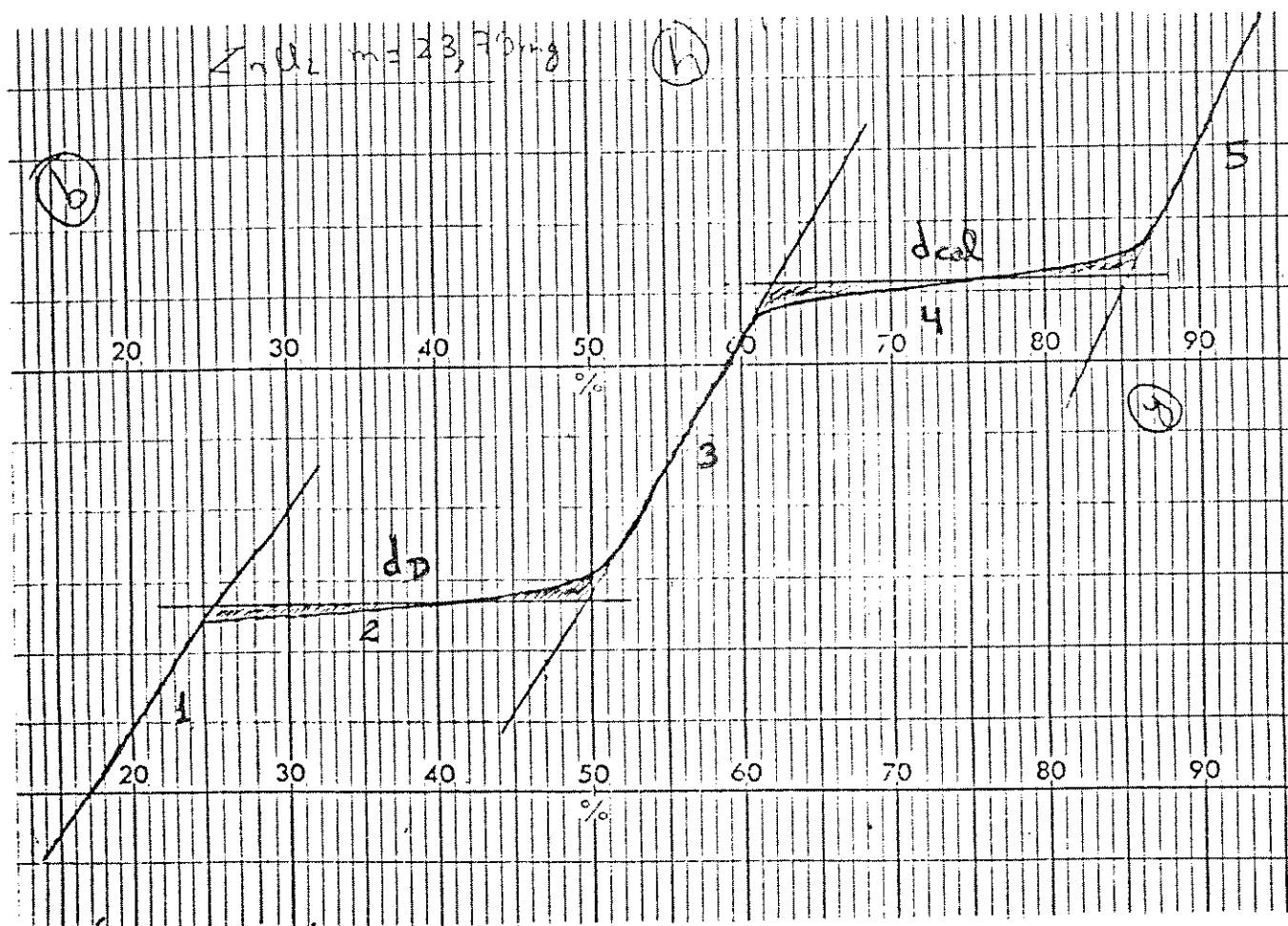


Figura 7 - Processo de dissolução de $ZnCl_2$ em EtOH.

Tabela 1 - Efeito térmico do processo de dissolução do $\text{CdCl}_2(\text{s})$ em HCl/EtOH .

$m(\text{mg})$	$n \cdot 10^{-5}(\text{mols})$	$Q'_{\text{obs}}(\text{J})$
30,37	16,57	8,77
36,89	20,12	10,09
48,76	26,61	13,66
52,81	28,81	15,09
60,46	32,98	17,04

Construindo-se um gráfico do efeito térmico observado versus o número de mols da substância dissolvida, observa-se uma linearidade dos pontos, cujo coeficiente angular é numericamente igual à variação de entalpia do processo (Figuras 8 e 9).

As entalpias de dissolução, bem como as estimativas dos desvios padrões foram calculadas pelo método dos mínimos quadrados (90), usando uma calculadora científica Hewlett Packard (HP-15C). Assim, a dissolução de tiobenzamida em solução de CdCl_2 dissolvido em HCl/EtOH (Figura 6), e de ZnCl_2 em EtOH deram $\Delta H = +(17,63 \pm 0,13) \text{ kJ mol}^{-1}$ e $\Delta H = -(37,89 \pm 0,11) \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente.

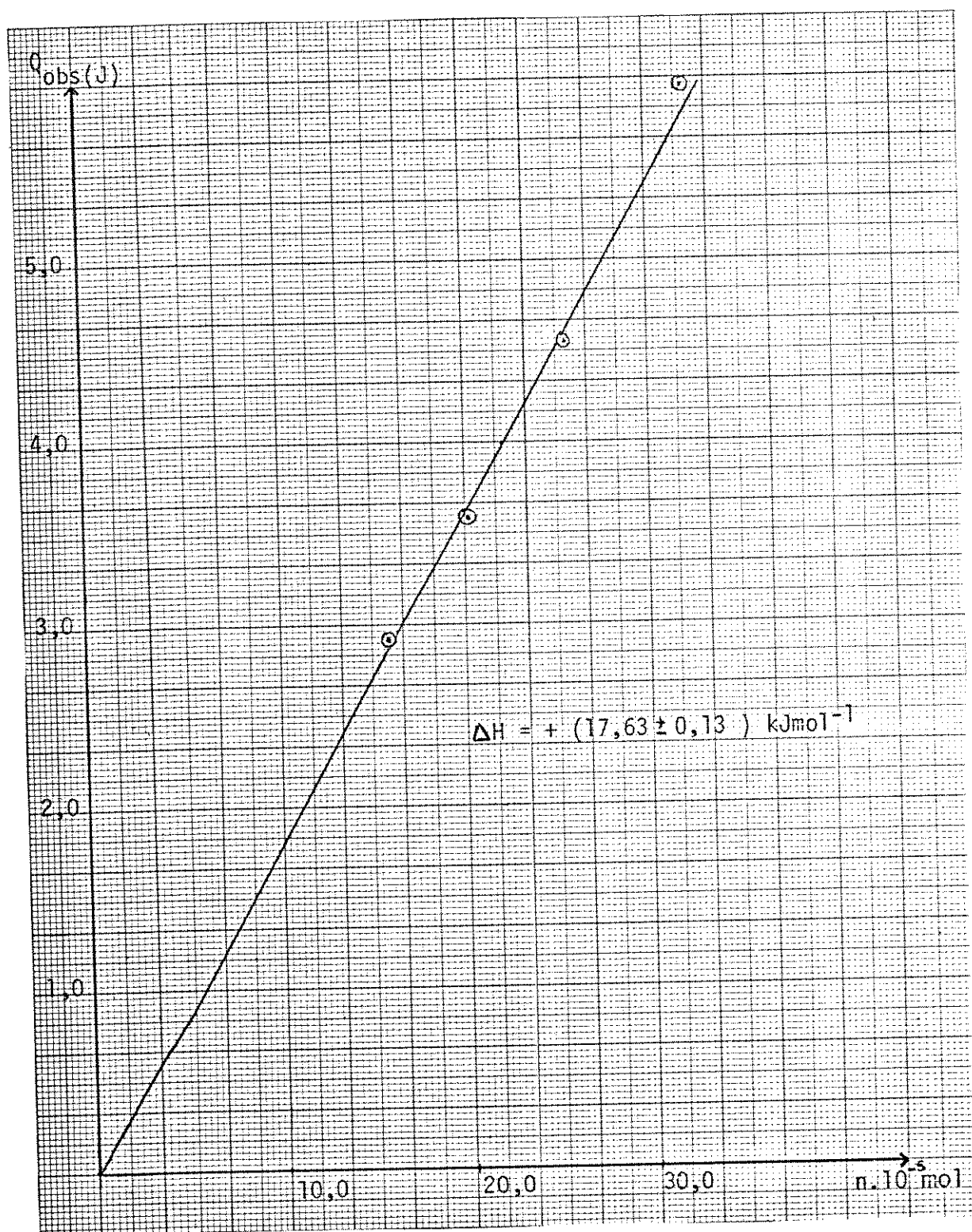


Figura 8 - Q_{obs} em função do número de mols para a dissolução de tiobenzamida em solução de CdCl_2 em HCl/EtOH a $298,15 \text{ K}$.

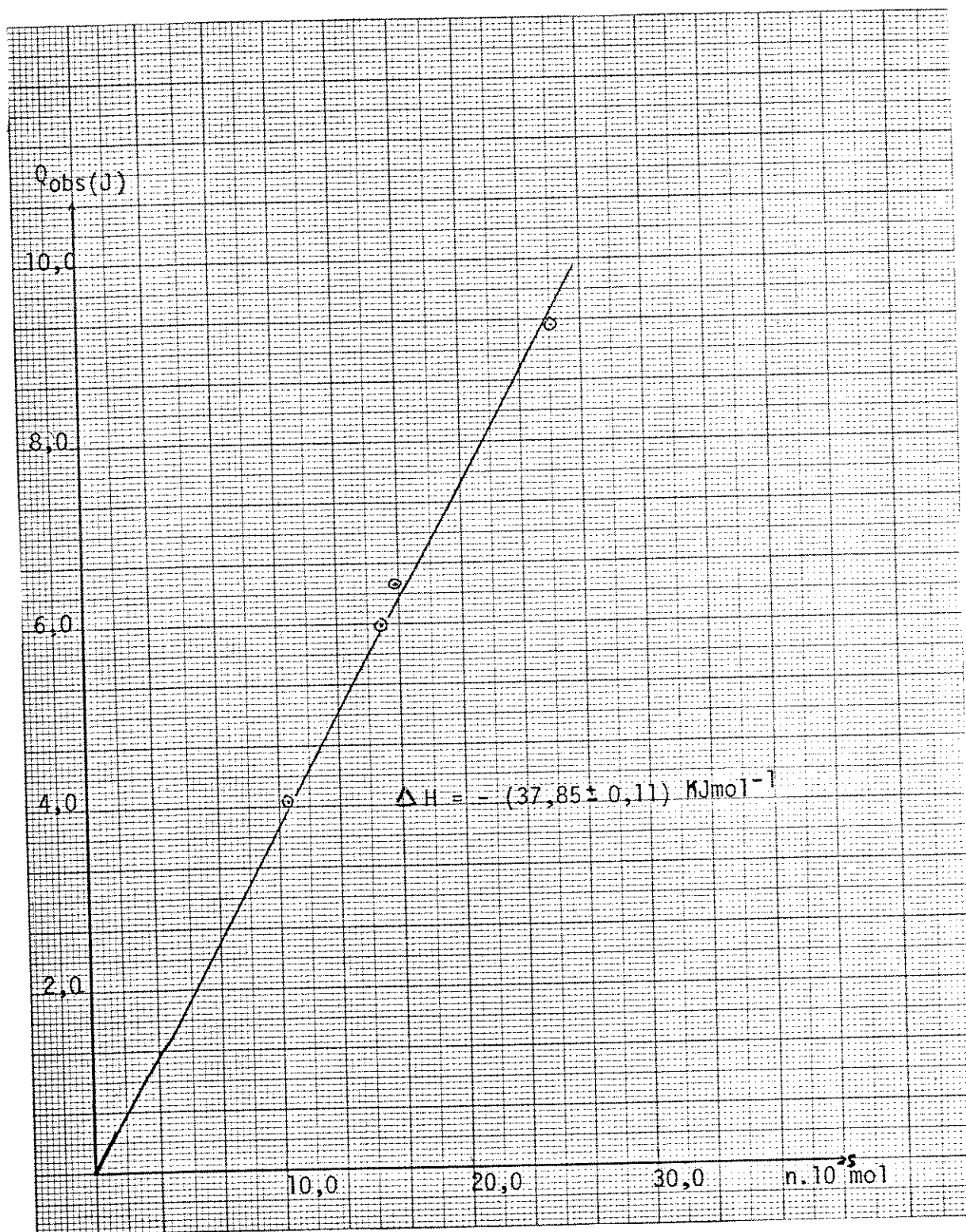


Figura 9 - Q_{obs} em função do número de mols para a dissolução de ZnCl_2 em EtOH a 298,15 K.

4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados todos os métodos e cálculos, bem como os resultados obtidos e as discussões resultantes desses dados.

Todos os compostos são de coloração branca e não higroscópicos. Conforme observado, o aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}$ sofre um lento processo de decomposição escurecendo após algum tempo provavelmente formando HgS .

Os adutos de zinco, principalmente o de ta , são solúveis em solventes polares como água e álcoois. Essa solubilidade decresce sensivelmente para os adutos de cádmio e mercúrio, sendo que os adutos de tb só foram solubilizados com soluções ácidas de etanol (Et-OH/HCl).

Após a obtenção e secagem dos adutos, foi feita a análise do metal, com a finalidade de confirmar a estequiometria dos compostos e os resultados encontrados podem ser comparados com os valores calculados na Tabela 2.

Os intervalos de temperatura de fusão, juntamente com as curvas termogravimétricas correspondentes à perda de massa dos adutos, foram determinadas a fim de obter informações sobre a estabilidade térmica dos mesmos e também para auxiliar na determinação da estequiometria.

No caso dos adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ta}$ e $\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{tb}$, temos um aparente intervalo de fusão entre 442-445 K e 401-405 K, respectivamente. Deixando-se, porém, a fase líquida solidificar, é impossível reproduzir o processo de fusão.

Já com os demais adutos, não se observa fusão até aproximadamente 570 K. Os dados mostram a decomposição dos mesmos em temperaturas inferiores, as quais são praticamente coincidentes com as temperaturas de início de decomposição verificadas através da termogravimetria e que se encontram na Tabela 2.

Baseados nestas observações, podemos concluir que os adutos não apresentam processo de fusão e sim de decomposição.

Tabela 2 - Resultados da análise do teor de metal (%) encontrado (enc.) e esperado (esp.) e temperaturas de início de decomposição (K) via termogravimetria.

Adutos	M (%)		T (K)
	Enc.	Esp.	
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	22,7	22,82	460
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	15,7	15,92	450
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	33,2	33,70	410
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{tb}$	34,8	35,07	490
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}$	57,9	57,86	440
$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	36,6	36,74	425

Na Tabela 3 temos os resultados percentuais de massa perdida ao aquecimento, resíduo e intervalos de temperatura referentes às curvas termogravimétricas dos adutos estudados. Deve-se ressaltar que os resultados aqui obtidos têm caráter quantitativo, porém, devido à existência de vários tipos de erros, os mesmos podem ser prejudicados (84).

Na análise geral das curvas obtidas, os adutos de zinco apresentam grande semelhança com relação às estabilidades térmicas. Desta maneira, os adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{ta}$ (Figura 10) e $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{tb}$ apresentam, em uma única etapa, a perda de massa correspondente a duas moléculas do ligante, nos intervalos de temperatura de 468-528 K e de 450-600 K, respectivamente. A seguir há uma perda gradativa de massa, que cessa quando restam aproximadamente 25,0% e 20,0% em massa de resíduo.

O aduto $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{ta}$ (Figura 11) apresenta uma curva termogravimétrica com três inflexões, sendo as duas primeiras relacionadas à perda distinta das duas moléculas ligantes do composto nos intervalos de temperatura 410-445 K e 445-520 K, respectivamente. A terceira inflexão da curva corresponde à saída do sal na faixa de temperatura 780-1045 K, restando aproximadamente 15,0% de resíduo.

Para os adutos de mercúrio, as etapas referentes à saída dos ligantes e do sal não são distintas, o que pode ser verificado para o $\text{HgCl}_2 \cdot 2\text{tb}$ (Figura 12) onde temos a saída gradativa dos ligantes num intervalo de 477-623 K e a saída do sal entre 675-713 K.

Tabela 3 - Resultados de termogravimetria.

Adutos	Primeira perda de massa (%)		Intervalo de temperatura (K)	Fragmento	Segunda perda de massa (%)		Intervalo de temperatura (K)	Fragmento	Resíduo (%)
	Enc.	Calc.			Enc.	Calc.			
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	55,6	52,4	468 - 528	2 ta					25,0
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	64,0	66,8	450 - 600	2 tb					20,0
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	22,0	22,5	410 - 445	1 ta	24,0	22,5	445 - 520	1 ta	15,0
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{tb}$	49,6	42,8	493 - 529	1 tb					10,0
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}$	44,0	-	440 - 495	-	53,0	-	595 - 675	-	-
$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	57,9	50,3	477 - 623	2 tb	42,0	49,7	675 - 713	HgCl_2	-

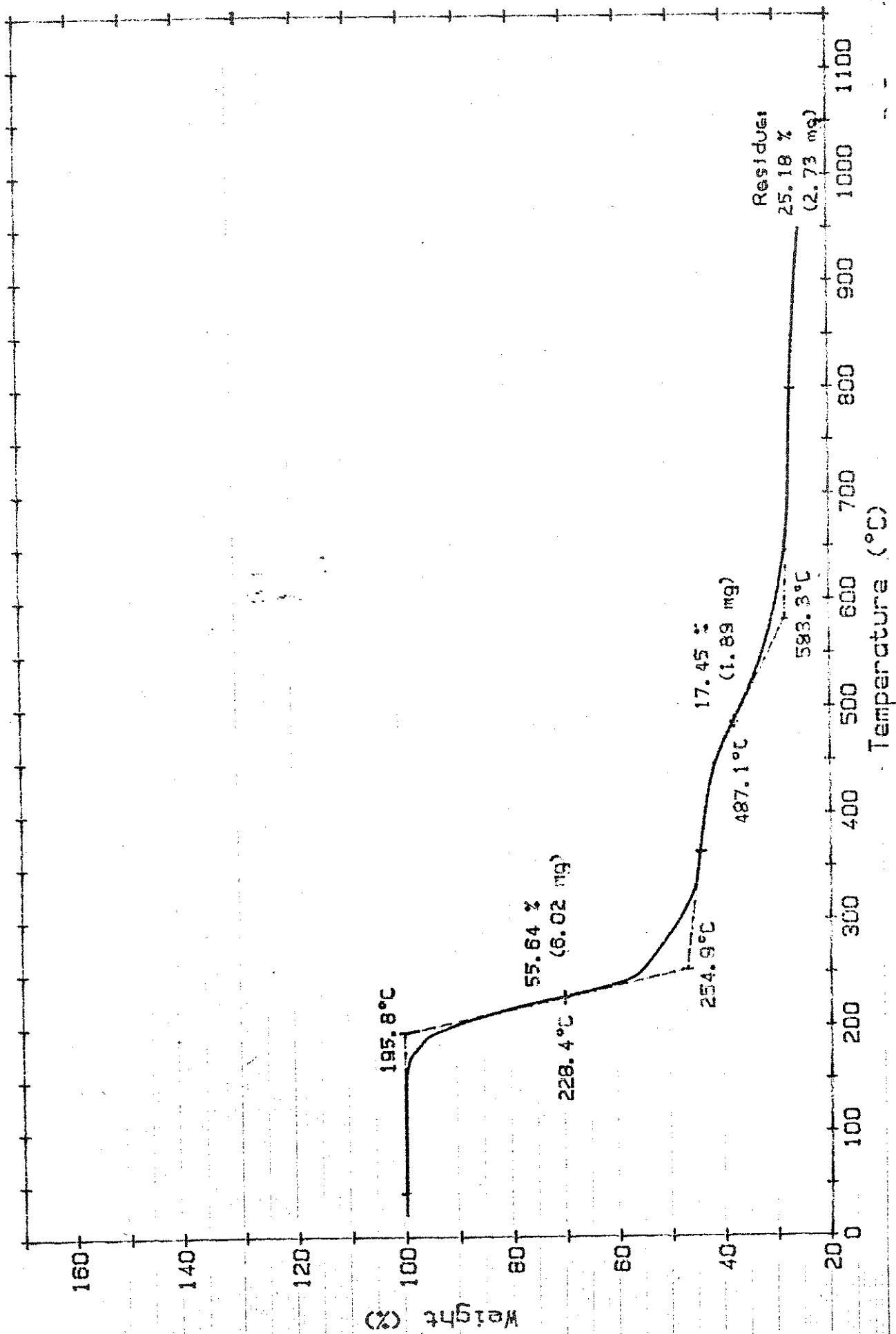


Figura 10 - Curva termogravimétrica do $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

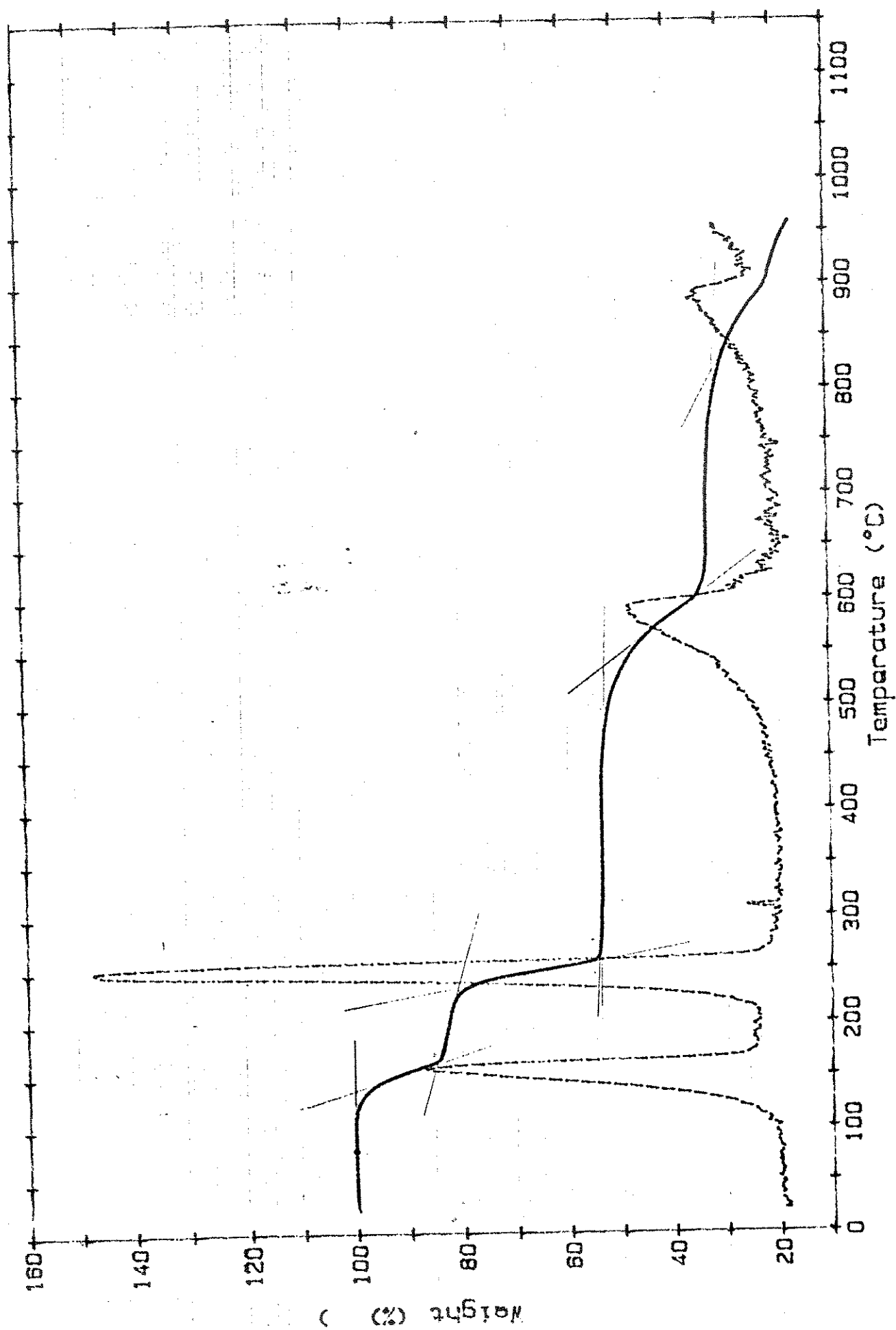


Figura 11 - Curva termogravimétrica do $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

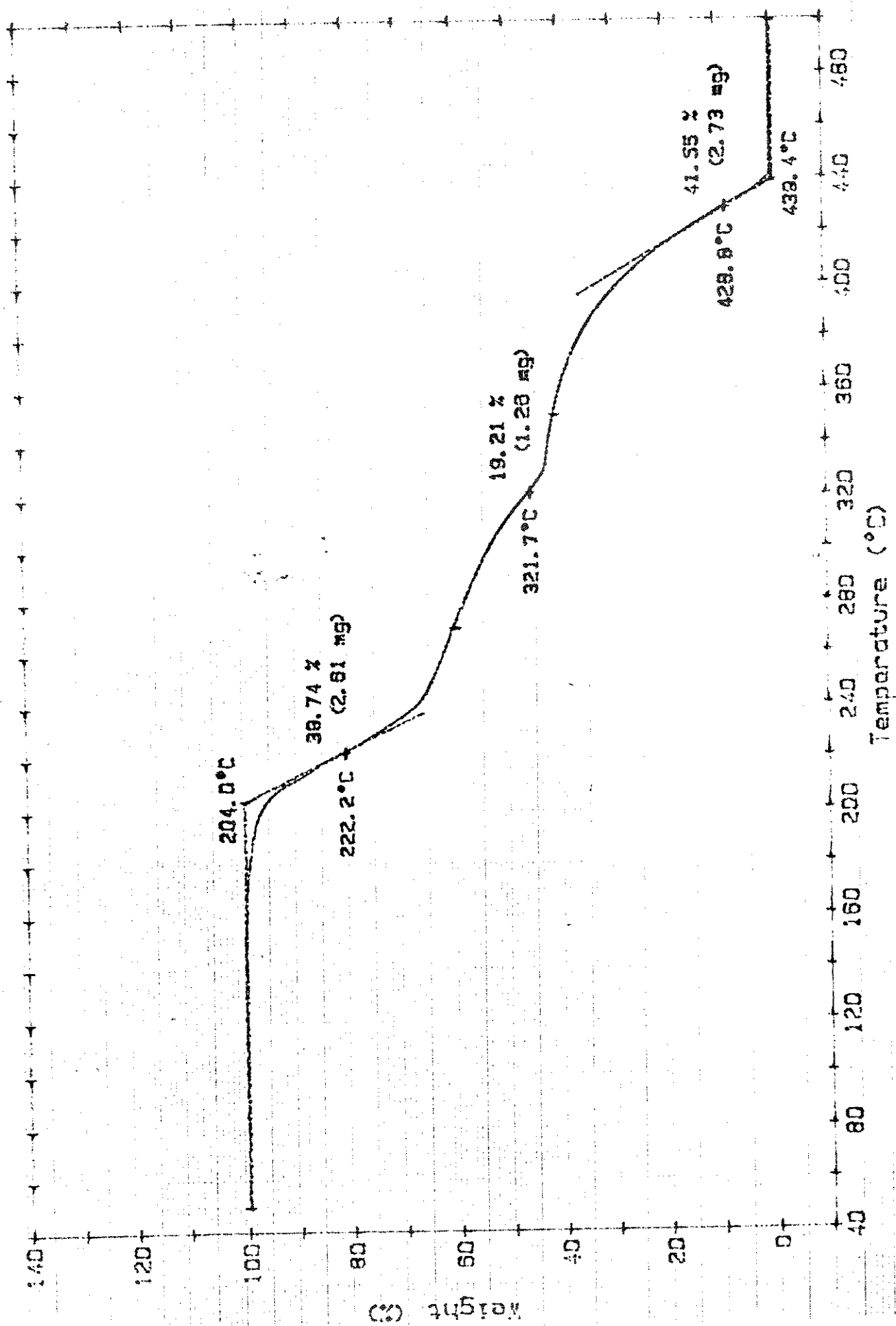


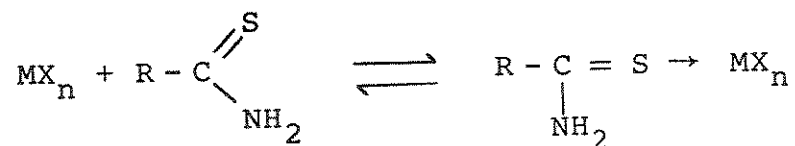
Figura 12 - Curva termogravimétrica do $\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ tb.}$

xofre, a qual é reforçada através de medidas dos momentos dipolares de algumas acetamidas e respectivas tioacetamidas, onde se observam valores bem maiores para as últimas e também por mudanças consideráveis das frequências de estiramento CN e CS. O aumento da frequência de estiramento ν_{CN} e a diminuição de ν_{CS} de tioamidas no estado sólido, comparadas com o estado líquido e soluções, não podem ser devidas somente à mudanças nas ligações intermoleculares por pontes de hidrogênio e podem ser explicadas pelo fato de que, a contribuição da forma ressonante polar (II) aumenta ao passar ao longo destas séries. Além disso, a barreira para a rotação interna do grupo dimetilamina aumenta quando o oxigênio é substituído por enxofre (43).

A formação da ligação metal-ligante causa modificações na distribuição eletrônica dessas estruturas, com consequente alteração no seu espectro vibracional. Assim, se a ligação metal-nitrogênio é formada, teremos predominância da estrutura (I), o que deve acarretar um abaixamento nas frequências de estiramento NH e CN. Porém, conforme já assinalado, se a ligação metal-enxofre é formada, teremos maior contribuição da estrutura (II), devendo-se esperar a alteração da frequência de estiramento $\nu(CS)$ para uma frequência menor e da $\nu(CN)$ para uma frequência maior, em consequência da diminuição da densidade eletrônica da ligação C-S, que passa a apresentar maior caráter de ligação simples e consequente aumento da ligação C-N (73).

Numa tentativa de ilustrar a coordenação destes tipos de ligantes com cloretos metálicos, foi proposto que a formação dos adutos ocorre através de equilíbrio, que pode ser represen-

tado da seguinte maneira:



Neste caso observa-se, na comparação dos centros básicos, que é o átomo de enxofre que tem preferência na coordenação em relação ao átomo de nitrogênio (94).

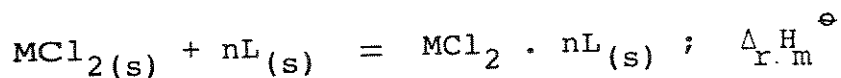
A atribuição das bandas de absorção para as moléculas dos ligantes foi feita com base em análise de coordenadas, normais e análises espectroscópicas na região do infravermelho, e a Tabela 4 apresenta os valores para as principais frequências dos ligantes e adutos obtidos e dados comparativos encontrados na literatura (40, 54, 63, 73). Da observação da tabela podemos ressaltar a grande concordância entre as bandas atribuídas aos ligantes obtidas em nossos espectros e os da literatura. Em todos os ligantes observa-se um abaixamento da frequência de estiramento (CS), bem como um aumento da frequência de estiramento (CN), como resultado da deslocalização mesomérica, que é comprovada pelas vibrações NH_2 no plano, as quais são mais fortes (54). Isto nos leva a concluir que, a coordenação realmente ocorreu pelo átomo de enxofre da molécula ligante ao metal; e a determinação dessa ligação metal-enxofre está diretamente relacionada com os trabalhos realizados no sistema calorimétrico, já descrito anteriormente.

As determinações dos processos de reação-dissolução para a reação:

Tabela 4 - Principais bandas de absorção na região do infravermelho (cm^{-1}) dos cloretos metálicos com ta e tb.

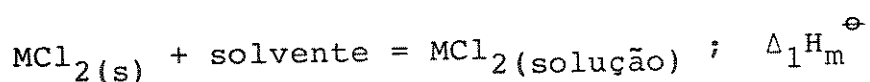
Composto	$\nu_a(\text{NH}_2)$	$\nu_s(\text{NH}_2)$	$\delta(\text{NH}_2)$	$\nu(\text{CN})$	$\nu(\text{CC}) +$ $\nu(\text{CH}_3) +$ $\nu(\text{CS})$	$\nu(\text{CS}) +$ $\nu(\text{CC})$	$\delta(\text{NCS})$
taa	3305	3080	1650	1394	979	721	472
ta	3300	3090	1652	1395	979	721	472
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}^b$	3327	3206	1645	1412	968	699	448
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	3325	3200	1650	1405	968	700	450
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}^b$	3310	3150	1642	1407	972	711	463
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	3330	3170	1640	1405	970	705	450
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}^b$	3285	3095	1642	1410	970	698	469
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}$	3300	3190	1640	1410	975	-	460
tbc	3350	3145	1628	1390	-	885	-
tbd	3358	3155	1625	1400	1135	885	522
tb	3360	3160	1623	1400	1135	885	525
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ tbc}$	3355	3152	1642	1440	-	864	-
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	3365	3170	1635	1450	1130	867	-
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{tb}^c$	3380	3205	1638	1422	-	872	-
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{tb}$	3375	3205	1625	1428	-	875	-
$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ tbc}$	3260	3120	1655	1435	-	865	-
$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	3250	3110	1645	1435	1135	870	-

a Ref. 40; b Ref. 63; c Ref. 73; d Ref. 54.

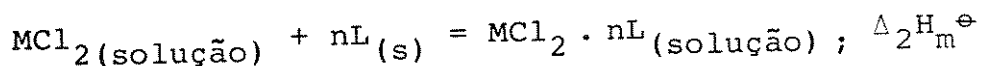


foram obtidas a partir de medidas calorimétricas, com base em ciclos termoquímicos convenientes, conforme veremos a seguir, e utilizando as reações abaixo:

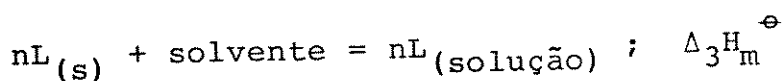
1) Dissolução do cloreto metálico (MCl_2) em solvente apropriado:



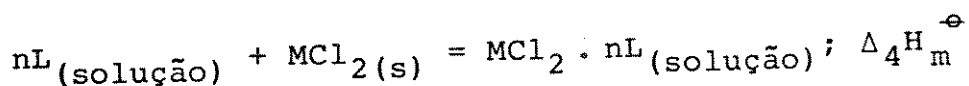
2) Dissolução estequiométrica do ligante (L) na solução do cloreto metálico:



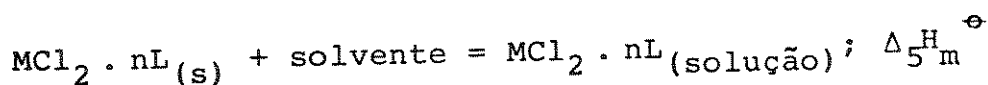
3) Dissolução do ligante (L) em determinado solvente:



4) Dissolução estequiométrica do cloreto metálico (MCl_2) na solução do ligante:

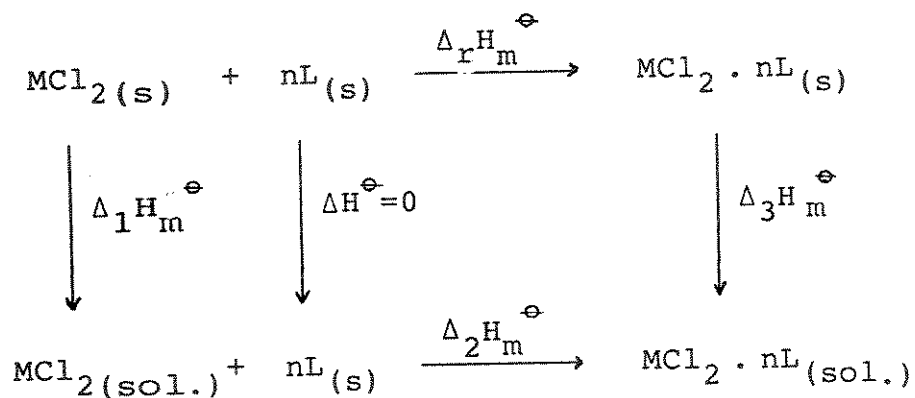


5) Dissolução do aduto ($\text{MCl}_2 \cdot n\text{L}(\text{s})$) no mesmo solvente:

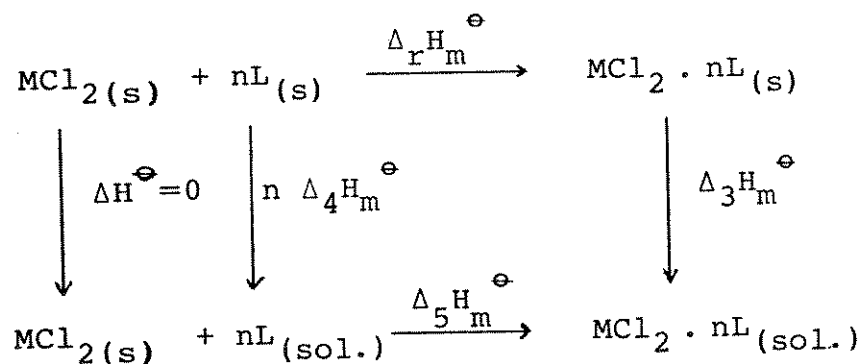


Desta maneira podemos representar os ciclos 1 e 2, abaixo indicados:

CICLO 1



CICLO 2



onde (M = Zn, Cd e Hg; L = ta e tb e n = 1 e/ou 2).

Trabalhos realizados anteriormente (95 - 98) demonstraram a não influência da natureza do solvente no valor de $\Delta_r H_m^\ominus$, verificando-se desta forma obediência à primeira lei da termodinâmica. Então, aplicando-se a lei de Hess aos ciclos escolhidos temos:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_1 H_m^\ominus + \Delta_2 H_m^\ominus - \Delta_3 H_m^\ominus \quad (\text{ciclo 1}) \quad (6)$$

$$\Delta_r H_m^\ominus = n\Delta_4 H_m^\ominus + \Delta_5 H_m^\ominus - \Delta_3 H_m^\ominus \quad (\text{ciclo 2}) \quad (7)$$

Com relação às reações anteriormente apresentadas observa-se a inversão de (3) e (4) em relação a (1) e (2). A escolha de um dos conjuntos é feita em função dos fatores que afetam a precisão dos resultados, tais como solubilidade, higroscopicidade e magnitude do efeito térmico de dissolução das espécies em investigação.

Nas Tabelas de 11 a 28 (Apêndice) estão apresentados os resultados de cada processo de dissolução de reação, bem como as quantidades das substâncias envolvidas.

As variações de entalpia $\Delta_i H_m^\ominus$ correspondem a $\Delta_i H_m^\ominus (P^\ominus, T^\ominus)$ visto que iremos usar as condições padrões.

Na Tabela 5 apresentamos os valores dos efeitos térmicos provenientes dos processos de dissolução referentes às sequências de reações calorimétricas para cada composto estudado, os quais foram calculados de acordo com método já descrito (89), juntamente com os respectivos desvios das medidas (90).

A análise dos resultados encontrados na Tabela 5 mostra que o processo de dissolução dos cloretos metálicos nos solventes utilizados é exotérmico ($\Delta_i H_m^\ominus < 0$) ocorrendo o inverso com os adutos ($\Delta_i H_m^\ominus > 0$). A dissolução dos ligantes na solução dos cloretos metálicos também é endotérmica.

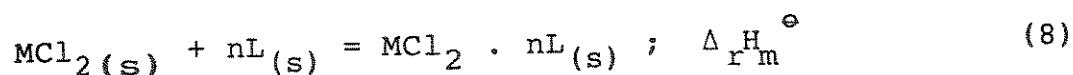
Faremos a seguir uma descrição das determinações das entalpias padrões, começando com a entalpia padrão da reação

Tabela 5 - Entalpias padrão molar de dissolução dos sais, ligantes e adutos a 298,15 K.

i	Reação Calorimétrica	Número de Experimentos	$\Delta_i H_m^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$
1	$\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{EtOH}^{\text{a}} = \text{solução A}_1$	5	$-(37,89 \pm 0,11)$
2	$\text{solução A}_1 + 2 \text{ ta} = \text{solução A}_2$	5	$+(15,35 \pm 0,29)$
3	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{solução A}_2$	5	$+(39,55 \pm 0,11)$
4	$\text{ZnCl}_2(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{solução B}_1$	5	$-(38,75 \pm 0,44)$
5	$\text{solução B}_1 + 2 \text{ tb} = \text{solução B}_2$	5	$+(14,97 \pm 0,53)$
6	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}(\text{s}) + \text{EtOH} = \text{solução B}_2$	5	$+(28,48 \pm 0,07)$
7	$\text{CdCl}_2(\text{s}) + \text{MeOH}^{\text{b}} = \text{solução C}_1$	4	$-(29,51 \pm 0,13)$
8	$\text{solução C}_1 + 2 \text{ ta} = \text{solução C}_2$	4	$+(14,49 \pm 0,25)$
9	$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}(\text{s}) + \text{MeOH} = \text{solução C}_2$	4	$+(30,75 \pm 0,11)$
10	$\text{CdCl}_2(\text{s}) + \text{HCl/EtOH}^{\text{c}} = \text{solução D}_1$	5	$-(5,17 \pm 0,14)$
11	$\text{solução D}_1 + \text{tb} = \text{solução D}_2$	5	$+(17,63 \pm 0,13)$
12	$\text{CdCl}_2 \cdot \text{tb}(\text{s}) + \text{HCl/EtOH} = \text{solução D}_2$	5	$+(31,90 \pm 0,05)$
13	$\text{HgCl}_2(\text{s}) + \text{HCl/MeOH} = \text{solução E}_1$	4	$-(12,86 \pm 0,19)$
14	$\text{solução E}_1 + \text{ta} = \text{solução E}_2$	4	$+(7,81 \pm 0,20)$
15	$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}(\text{s}) + \text{HCl/MeOH} = \text{solução E}_2$	4	$+(56,54 \pm 0,05)$
16	$2 \text{ tb} + \text{HCl/MeOH} = \text{solução F}_1$	4	$+(15,98 \pm 0,08)$
17	$\text{solução F}_1 + \text{HgCl}_2(\text{s}) = \text{solução F}_2$	4	$-(28,20 \pm 0,04)$
18	$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}(\text{s}) + \text{HCl/MeOH} = \text{solução F}_3$	4	$+(64,59 \pm 0,03)$

^a EtOH = etanol; ^b MeOH = metanol; ^c HCl = ácido clorídrico concentrado

"ácido base" em fase condensada ($\Delta_r H_m^\ominus$) que é fundamental na de terminação de outros parâmetros termoquímicos e que pode ser de finida pela reação:



A partir das entalpias de dissolução dos participan- tes da equação acima e utilizando um dos ciclos termodinâmicos (1 ou 2), já apresentados, calculamos $\Delta_r H_m^\ominus$ através das equa- ções (6) ou (7).

Os valores das entalpias padrão de reação "ácido base" foram obtidos através da aplicação dos valores experimentais das entalpias de dissolução das substâncias que se encontram na Ta- bela 5, resultando assim um resumo dos mesmos na Tabela 6.

Tabela 6 - Entalpias padrão de reação "ácido base" ($\Delta_r H_m^\ominus$) a 298,15 K.

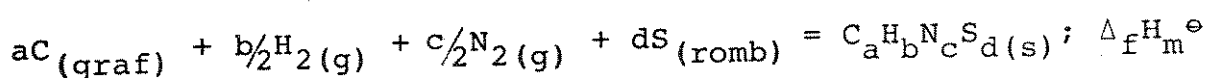
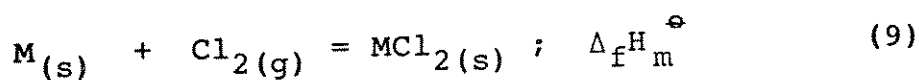
Aduto	Solvente	$\Delta_r H_m^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$
ZnCl ₂ . 2 ta	EtOH	-(62,09 ± 0,33)
ZnCl ₂ . 2 tb	EtOH	-(52,26 ± 0,69)
CdCl ₂ . 2 ta	MeOH	-(45,77 ± 0,30)
CdCl ₂ . tb	HCl/EtOH	-(19,44 ± 0,20)
HgCl ₂ . ta	HCl/MeOH	-(61,59 ± 0,28)
HgCl ₂ . tb	HCl/MeOH	-(76,81 ± 0,09)

Estes valores de $\Delta_r H_m^\ominus$, juntamente com as entalpias padrão de formação e de sublimação dos cloretos metálicos (99, 100), da tioacetamida (35) e da tiobenzamida (37), que estão na Tabela 7, são importantes grandezas termoquímicas, utilizadas no cálculo de outras grandezas para melhor caracterizar os adutos.

Tabela 7 - Entalpias molares padrão de formação e sublimação dos cloretos metálicos e ligantes.

Composto	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_s^g H_m^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$
ZnCl_2	$-(415,1 \pm 0,1)$	$149,0 \pm 1,0$
CdCl_2	$-(391,5 \pm 0,1)$	$180,8 \pm 2,1$
HgCl_2	$-(224,3 \pm 1,0)$	$82,8 \pm 1,0$
ta	$-(73,01 \pm 0,43)$	$82,80 \pm 0,25$
tb	$+(44,8 \pm 1,5)$	$103,4 \pm 2,2$

As entalpias padrão de formação dos cloretos metálicos e ligantes são dadas pelas transformações:



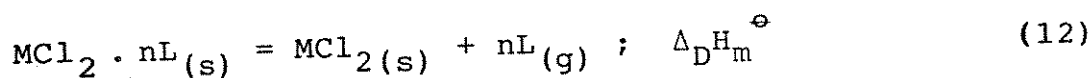
sendo os valores de a, b, c, d iguais a 2, 5, 1, 1 e 7, 7, 1, 1 para tioacetamida e tiobenzamida, respectivamente.

Aplicando-se a primeira lei da termodinâmica à reação ácido-base (equação 8) em fase condensada, obtemos a entalpia padrão de formação do aduto, $\Delta_f H_m^\ominus$ (aduto). Assim para a equação 8, temos:

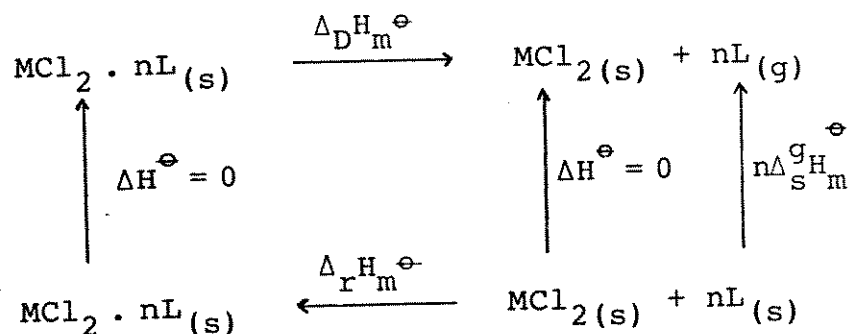
$$\Delta_f H_m^\ominus (MCl_2 \cdot nL; s) = \Delta_f H_m^\ominus (MCl_2) + n\Delta_f H_m^\ominus (L) + \Delta_r H_m^\ominus \quad (11)$$

Os valores de $\Delta_f H_m^\ominus$ dos adutos estão listados na Tabela 8.

A entalpia padrão de decomposição dos adutos ($\Delta_D H_m^\ominus$), é definida pela variação de entalpia envolvida na transformação.



A obtenção dos valores referentes a esta grandeza é possível com o auxílio do ciclo 3, abaixo:

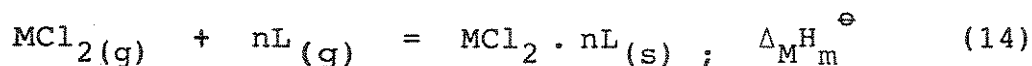


onde:

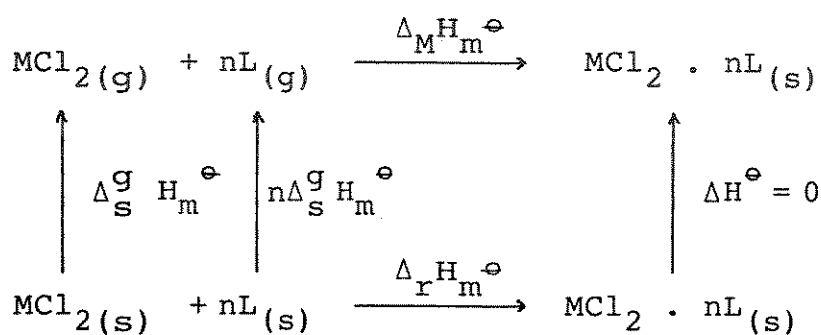
$$\Delta_D H_m^\ominus = n\Delta_s^g H_m^\ominus (L) - \Delta_r H_m^\ominus \quad (13)$$

Os valores de $\Delta_D H_m^\ominus$ dos adutos também estão listados na Tabela 8.

Para a obtenção da entalpia padrão reticular dos adutos ($\Delta_M H_m^\ominus$), definida pela variação de entalpia do processo:



utilizamos o ciclo termodinâmico (4):



onde obtemos:

$$\Delta_M H_m^\ominus = \Delta_r H_m^\ominus - \Delta_S^g H_m^\ominus (\text{MCl}_2) - n\Delta_S^g H_m^\ominus (\text{L}) \quad (15)$$

$$\text{ou } \Delta_M H_m^\ominus = -\Delta_D H_m^\ominus - \Delta_S^g H_m^\ominus (\text{MCl}_2) \quad (16)$$

Os valores obtidos para $\Delta_M H_m^\ominus$ dos adutos a partir da equação 15, estão listados na Tabela 8.

Ainda utilizando os dados anteriores podemos obter a entalpia padrão da reação em fase gasosa:

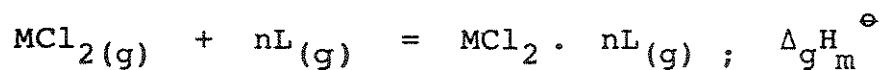
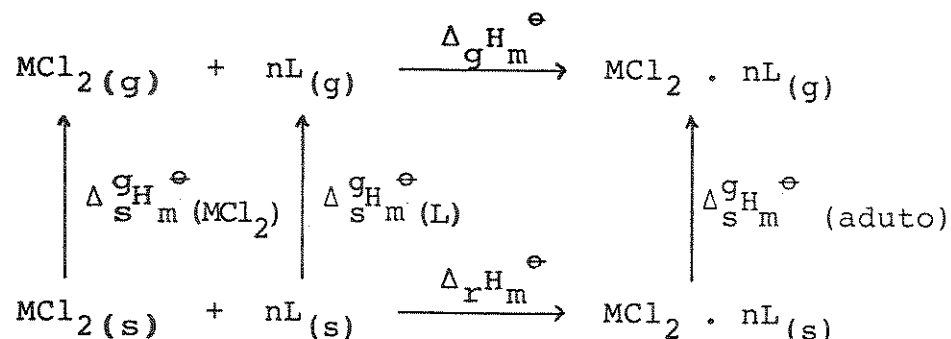


Tabela 8 - Dados termoquímicos dos adutos à 298,15 K (kJmol^{-1}).

Aduto	$\Delta_{\text{r}} \text{H}_\text{m}^\ominus$	$\Delta_{\text{f}} \text{H}_\text{m}^\ominus$	$\Delta_{\text{D}} \text{H}_\text{m}^\ominus$	$\Delta_{\text{M}} \text{H}_\text{m}^\ominus$	$\Delta_{\text{g}} \text{H}_\text{m}^\ominus$	$\bar{D}(\text{M-S})$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ta}$	$-(62,09 \pm 0,33)$	$-(623,2 \pm 0,9)$	$+(227,7 \pm 0,6)$	$-(376,7 \pm 1,2)$	$-(294,0 \pm 1,1)$	$(147,0 \pm 0,6)$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{tb}$	$-(52,26 \pm 0,69)$	$-(377,8 \pm 3,1)$	$+(259,1 \pm 4,5)$	$-(408,1 \pm 4,6)$	$-(304,7 \pm 2,5)$	$(152,4 \pm 1,3)$
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ta}$	$-(45,77 \pm 0,30)$	$-(583,3 \pm 0,9)$	$+(211,4 \pm 0,6)$	$-(392,2 \pm 2,2)$	$-(309,4 \pm 2,1)$	$(154,7 \pm 1,1)$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{tb}$	$-(19,44 \pm 0,20)$	$-(366,1 \pm 3,0)$	$+(122,8 \pm 2,2)$	$-(303,6 \pm 3,0)$	$-(200,2 \pm 2,1)$	$(200,3 \pm 2,1)$
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}$	$-(61,59 \pm 0,28)$	$-(358,9 \pm 1,1)$	$+(144,4 \pm 0,4)$	$-(227,2 \pm 1,1)$	$-(144,4 \pm 1,1)$	$(144,4 \pm 1,1)$
$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{tb}$	$-(76,81 \pm 0,09)$	$-(211,5 \pm 3,2)$	$+(283,6 \pm 4,4)$	$-(366,4 \pm 4,5)$	$-(263,0 \pm 2,4)$	$(131,5 \pm 1,2)$

utilizando o ciclo (5) seguinte:



onde temos:

$$\Delta_{\text{gH}}^{\ominus} = \Delta_{\text{rH}}^{\ominus} - \Delta_{\text{SH}}^{\ominus}(\text{MCl}_2) - n\Delta_{\text{SH}}^{\ominus}(\text{L}) + \Delta_{\text{SH}}^{\ominus}(\text{aduto}) \quad (17)$$

A utilização da equação (17) fica limitada pela entalpia de sublimação dos adutos cuja determinação torna-se impraticável, pois os mesmos provavelmente não existem em fase gasosa, o que tem sido comprovado por resultados de termogravimetria, ponto de fusão e espectrometria de massa, onde os adutos se decompõem pelo aquecimento (80, 86).

Baseado na constatação de que os adutos do tipo $\text{MX}_2 \cdot 4\text{tu}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ e $\text{Hg}(\text{II})$ e $\text{tu} = \text{tiouréia}$) apresentam entalpias de sublimação bem próximas às do ligante (93), nos trabalhos desenvolvidos neste Instituto (80, 86, 95, 96, 101-104), vem sendo feita a aproximação de que a entalpia molar de sublimação de um aduto é igual a entalpia molar de sublimação ou vaporização de 1 mol do ligante.

Um suporte que vem de encontro a esta hipótese provém da determinação de entalpias de sublimação de vários complexos

efetuada por Burkinshaw e Mortimer (105). Entre os vários compostos estudados pelos autores destacamos os adutos de cloretos de cobalto (II), manganês (II), cádmio (II) e mercúrio (II) com citosina e 1-metilcitosina (Tabela 9). Os dados mostram que para estes compostos a entalpia de sublimação dos complexos difere daquela dos ligantes num intervalo de $\pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$.

Tabela 9 - Dados de entalpias de sublimação (105).

Composto	$\Delta_{\text{sub}} H^T / \text{kJ mol}^{-1}$	Faixa de temp. (K)	$\Delta_{\text{sub}} H^{298} / \text{kJ mol}^{-1}$
Citosina (cit)	$147,2 \pm 2,6$	423 - 483	$155,0 \pm 3$
1-metilcitosina (mcit)	$141,8 \pm 8,8$	423 - 443	$149,1 \pm 9$
$[\text{Co}(\text{cit})_2 \text{Cl}_2]$	$151,8 \pm 14$	483 - 523	162 ± 14
$[\text{Mn}(\text{cit})_2 \text{Cl}_2]$	$146,0 \pm 21$	433 - 453	153 ± 21
$[\text{Cd}(\text{mcit})_2 \text{Cl}_2]$	$135,3 \pm 20$	483 - 503	145 ± 20
$[\text{Hg}(\text{mcit})_2 \text{Cl}_2]$	$150,8 \pm 19$	428 - 443	156 ± 19

Num trabalho recente, Chagas e Airolidi (9) usando dados de aproximadamente 80 compostos e calculando $\bar{D}(\text{M-O})$ por várias aproximações, verificaram que a citada aproximação é a que mostra melhor correlação com as estequiometrias dos compostos.

Os valores de $\Delta_g H_m^\circ$ dos adutos (Tabela 8) permite a determinação da entalpia média da ligação metal-enxofre $[\bar{D}(\text{M-S})]$ pela expressão:

$$\bar{D}(M - S) = \Delta_g H_m^\ominus / n$$

cujos valores também se encontram na mesma tabela.

Obtidos os parâmetros termoquímicos para os adutos, faremos uma discussão dos dados obtidos, procurando inicialmente estabelecer uma ordem de estabilidade termodinâmica para os adutos de zinco, a qual é conhecida em relação a uma determinada de composição ou formação, se o valor da variação da energia padrão de Gibbs, $\Delta G^\ominus (= \Delta H - T\Delta S)$, ou da constante de equilíbrio $K (\Delta G^\ominus = -RT \ln K)$, for conhecida para a reação (106). Se $\Delta G^\ominus$ é positivo significa que os reagentes são estáveis e $\Delta G^\ominus$ negativo indica estabilidade dos produtos. Tanto $\Delta G^\ominus$ quanto K dependem das variações de entropia, que são aproximadamente constantes nas reações de formação ou decomposição de adutos, podendo, por isso, as variações de entalpia ser usadas para se definir a ordem de estabilidade termodinâmica dos adutos de mesma estequiometria e mesmo cloreto metálico. Assim, a entalpia de formação de um composto nos fornece a medida de sua estabilidade termodinâmica (107). Tomando-se como exemplo $ZnCl_2 \cdot 2ta$ e $ZnCl_2 \cdot 2tb$, cujas entalpias padrão de formação são respectivamente $-623,2 \pm 0,9$ e $-377,2 \pm 3,1 \text{ kJ mol}^{-1}$, podemos dizer quanto à estabilidade termodinâmica que o aduto de $ta > tb$.

Para adutos de mesma estequiometria, onde apenas o metal varia, podemos prever que a estabilidade termodinâmica diminui do zinco para o mercúrio (86).

$\Delta_r H_m^\ominus$ pode ser usado para estabelecer a força doadora do ligante em relação a receptores específicos (80). Neste caso, valores de $\Delta_r H_m^\ominus$ refletem a acidez de Lewis dos cloretos da famí

lia do zinco. A força ácido-base resulta da comparação dos adutos de mesma estequiometria, na qual a entalpia do cristal, entalpia de reorganização, etc., são consideradas as mesmas.

Assim, a partir dos valores de $\Delta_r H_m^\ominus$, listados na Tabela 8, podemos comparar diretamente somente adutos de mesma estequiometria. Considerando os adutos $MCl_2.L$ ($L=ta$ e tb), notamos que para os cloretos de zinco, $\Delta_r H_m^\ominus$ de ta é maior que o correspondente valor para tb , o que nos leva a propor que a basicidade da primeira é maior do que a da segunda.

Para compararmos a acidez dos ligantes devemos considerar os adutos de diferentes cátions com as bases, em igual estequiometria. Assim, com os valores da mesma Tabela 8, verifica-se que, para a ta , $\Delta_r H_m^\ominus$ do composto de zinco é maior que o correspondente valor de cádmio, levando-nos a propor que $ZnCl_2$ é mais ácido que $CdCl_2$. De maneira análoga, para a tb , $\Delta_r H_m^\ominus$ do composto de zinco é menor do que o de mercúrio, onde obtemos uma maior acidez do mercúrio em relação ao zinco.

Com relação aos valores de $\bar{D}(M-S)$ não se observa uma variação gradativa dos mesmos em relação a seqüência zinco, cádmio e mercúrio, o que dificulta qualquer tentativa de generalização. Essa dificuldade aumenta já que há grande escassez de dados para comparação, e os poucos valores encontrados na literatura demonstram a não linearidade na variação deste parâmetro, o que pode ser comprovado na Tabela 10, onde temos, além de nossos valores, os correspondentes a tiouréia (18) e aos complexos de bis (di-n-butilditioicarbamato) (108).

Tabela 10 - Entalpia média da ligação metal - enxofre (kJ mol^{-1}) para adutos do grupo do zinco, tendo o enxofre como átomo doador.

Complexo	$\bar{D}(\text{M} - \text{S})$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	$147,0 \pm 0,6$
$\text{CdCl}_2 \cdot 2 \text{ ta}$	$154,7 \pm 1,1$
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{ta}$	$144,4 \pm 1,1$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	$152,4 \pm 1,3$
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{tb}$	$200,3 \pm 2,1$
$\text{HgCl}_2 \cdot 2 \text{ tb}$	$131,5 \pm 1,2$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 4 \text{ tu}$	$120,9 \pm 2,2$
$\text{CdCl}_2 \cdot 4 \text{ tu}$	$127,5 \pm 2,3$
$\text{HgCl}_2 \cdot 4 \text{ tu}$	$90,3 \pm 2,5$
$\text{Zn}(\text{S}_2\text{CNBut}_2)_2$	183 ± 3
$\text{Cd}(\text{S}_2\text{CNBut}_2)_2$	168 ± 3
$\text{Hg}(\text{S}_2\text{CNBut}_2)_2$	105 ± 3

Para uma melhor visualização do comportamento de $\bar{D}$ (M-S) em função do número atômico apresentamos o gráfico abaixo:

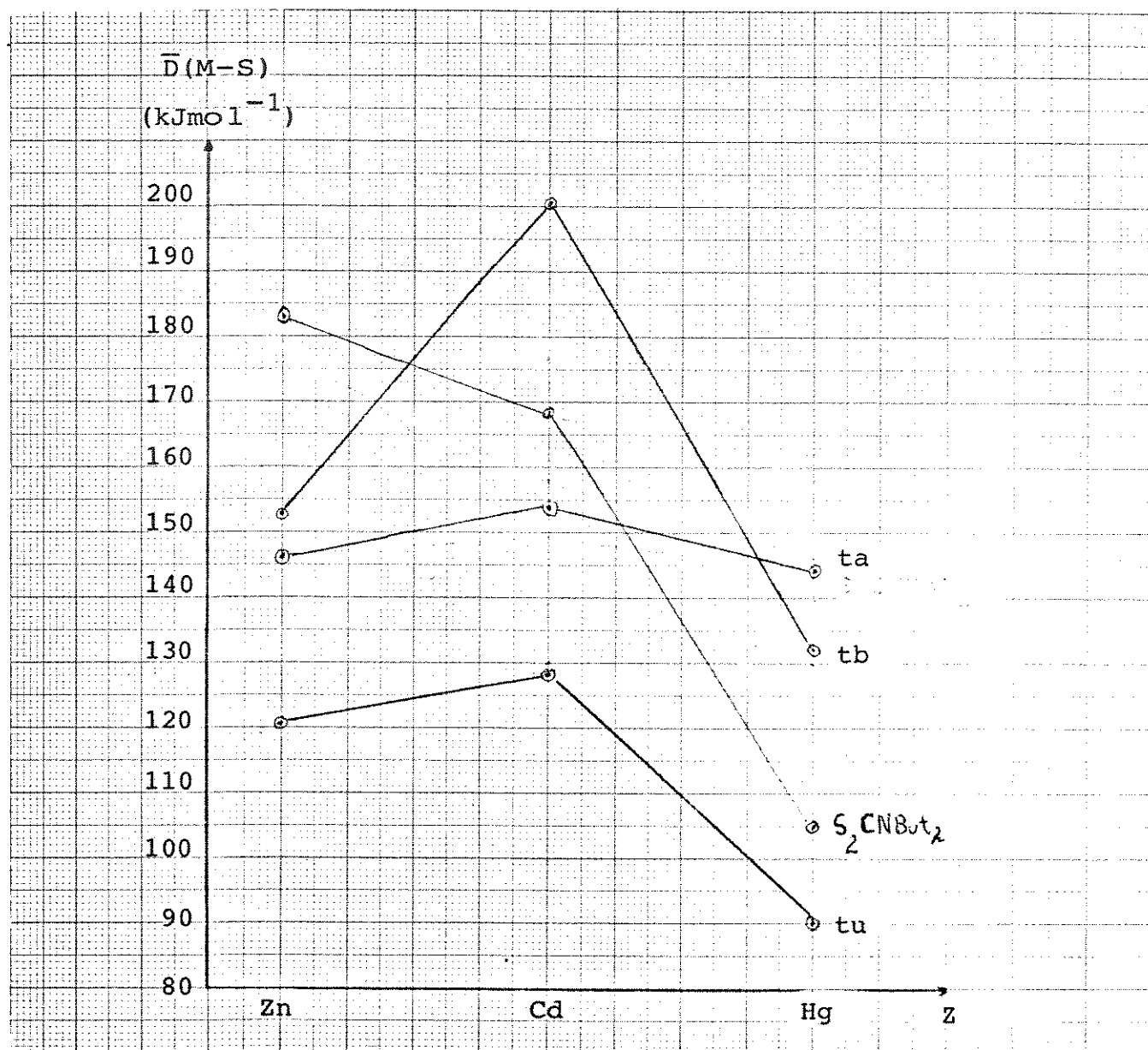


Figura 13 - $\bar{D}$ (M-S) em função do número atômico para complexos dos metais da família do zinco.

Nota-se no gráfico, exceto para os quelatos de bis(di-n-butilditiotiocarbamato), que, para os adutos contendo o átomo de enxofre como coordenante $\bar{D}(M-S)$ apresenta a seqüência $Cd > Zn > Hg$. Esta seqüência difere dos adutos onde o átomo de oxigênio é usado como coordenante onde verifica-se uma maior tendência para a seqüência $Zn > Cd > Hg$. Não obstante a inversão, até certo ponto esperada, do zinco em relação ao cádmio, o que mais chama a atenção são os valores obtidos para o mercúrio que mostram a maior afinidade de ligação que este átomo tem com o átomo de enxofre, quando comparado com adutos semelhantes contendo oxigênio como ligante, o que já observamos quando da constatação da maior acidez do $HgCl_2$.

A título de ilustração, damos alguns valores de $\bar{D}(Hg-S)$, encontrados na Tabela 10: $90,3 \pm 2,5$ (18), $131,5 \pm 1,2$; 105 ± 3 (108) e $144,4 \pm 1,1$, para tu, tb, dietilcarbamato e ta, respectivamente, que normalmente são bem superiores aos encontrados para $\bar{D}(Hg-O)$, onde destacamos os valores 44 ± 7 (109), 62 ± 10 (110) e 93 (80), para $HgCl_2$. bipyo, $Hg(PD)_2$ e $HgCl_2$. U, respectivamente.

Este trabalho é o primeiro realizado neste grupo de pesquisa envolvendo adutos da família do zinco, contendo o átomo de enxofre como ligante. Portanto, é necessária a obtenção de outros dados que venham a dar maiores subsídios para os argumentos acima apresentados, principalmente porque, conforme já observamos, o número de dados encontrados na literatura é ainda bastante escasso.

5 - CONCLUSÕES

Agrupando os dados obtidos podemos chegar às seguintes conclusões gerais:

- 1 - Isolados e caracterizados os adutos $MCl_2 \cdot nL$ ($M = Zn, Cd$ e Hg), ($L = ta$ e tb) e ($n = 1$ ou 2), os mesmos foram estudados termoquimicamente.
- 2 - Os adutos decompõem-se pelo aquecimento, visto que não apresentam pontos de fusão experimentalmente determinados e, quando isto ocorre, os mesmos não são reprodutíveis e nem coincidentes com o início de decomposição da curva termogravimétrica.
- 3 - Os espectros de absorção no infravermelho apresentam uma alteração da banda CS para uma frequência menor e da banda CN para uma frequência maior, o que indica que o ligante coordena-se ao metal pelo átomo de enxofre.
- 4 - Através das reações-dissolução dos cloretos, ligantes e adutos em solventes apropriados e de ciclos termoquímicos, é possível calcular as entalpias padrão da reação ácido-base ($\Delta_r H_m^\ominus$) e, a partir desta, as entalpias padrão de formação, decomposição e reticular dos adutos.
- 5 - Usando-se a aproximação de que a entalpia de sublimação do aduto é igual à entalpia de sublimação do ligante é possível

vel estimar a entalpia média da ligação metal-enxofre $[\bar{D}(M-S)]$, onde obtivemos a seqüência:

$$\bar{D}(Hg-S) < \bar{D}(Zn-S) < \bar{D}(Cd-S)$$

6 - Utilizando adutos com as bases em igual estequiometria e os valores de $\Delta_r H_m^\ominus$ obtemos a acidez dos haletos, que em nosso caso forneceram a seqüência $ZnCl_2 > CdCl_2$ e $HgCl_2 > ZnCl_2$.

7 - Os valores de $\Delta_r H_m^\ominus$ indicam também uma basicidade maior para a ta em relação a tb.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1) AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P. *Química Nova*, 6, 13 (1983).
- 2) DIAS, A.R.; SIMÕES, J.A.; TEIXEIRA, C.; AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P. *J. Organomet. Chem.*, 335, 71 (1987).
- 3) DIAS, A.R.; SIMÕES, J.A.; TEIXEIRA, C.; AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P. *J. Organomet. Chem.*, 361, 319 (1989).
- 4) IZATT, R.M.; REDD, E.H.; CHRISTENSEN, J.J. *Thermochim. Acta*, 64, 335 (1983).
- 5) CONSTABLE, E.C. *Coord. Chem. Rev.*, 85, 5 (1982).
- 6) CONSTABLE, E.C. *Coord. Chem. Rev.*, 58, 1 (1984).
- 7) ASHCROFT, S.J.; MORTIMER, C.T. "Thermochemistry of Transition Metal Complexes", Academic Press, New York, 137, (1970).
- 8) BURKINSHAW, P.M.; MORTIMER, C.T. *Coord. Chem. Rev.*, 48, 101 (1983).
- 9) CHAGAS, A.P.; AIROLDI, C. *Polyhedron*, 8, 1093 (1989).

- 10) WILKINSON, G.; STONE, F.G.A.; ABEL, E.W. "Comprehensive Organometallic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, 8 (1982).
- 11) HALPERN, J. Pure & Appl. Chem., 55, 1059 (1983).
- 12) KÖPF, H.; MAIER, P.K. A.C.S. Symp. Ser. nº 229, 315 (1983).
- 13) KUEHN, C.G.; TAUBE, H. J. Am. Chem. Soc., 98, 689 (1976).
- 14) STREITWIESER, A.; WILLIAMS, J.G. J. Am. Chem. Soc., 97, 190 (1975).
- 15) STREITWIESER, A.; EWING, S.P. J. Am. Chem. Soc., 97, 191 (1975).
- 16) KUEHN, C.G.; ISIED, S.S. Prog. Inorg. Chem., 27, 153 (1980).
- 17) STRÖMBERG, A; WAHLGREN, U.; PETTERSSON, L.; SIEGBAHN, P.E.M. Chem. Phys., 89, 323 (1984).
- 18) CUNHA PEREIRA, C.M.C.T. "Termoquímica de Complexos $M\text{Cp}_2(\text{SR})_2$ de Molibdênio, Tungstênio e Titânio", Tese de Doutorado, Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa (1986).
- 19) COTTON, F.A.; WILKINSON, G. "Advanced Inorganic Chemistry", 4th ed., Interscience Publication, London (1980).

- 20) AYLETT, B.Y. "The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury", Pergamon, Oxford (1973).
- 21) LEE, J.D. "Fundamentos da Química Inorgânica", Editora Edgard Blucher Ltda., São Paulo (1976).
- 22) Mc AULIFFE "The Chemistry of Mercury", Macmillan, London (1977).
- 23) DRAGO, R.S.; MATWIYOFF, N.A. "Acids and Bases, D.C. Heath & Co. (1968).
- 24) LINDQUIST, I. "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds", Springer Verlag (1963).
- 25) NICHOLLS, D. "Complexes and First-Row Transition Elements", American Elsevier Publishing, Liverpool (1974).
- 26) GUTMANN, V. "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum, London (1978).
- 27) JENSEN, W.B. "The Lewis Acid-Base Concepts", Wiley Interscience Publication, New York (1980).
- 28) PEARSON, R.G. J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
- 29) PEARSON, R.G. J. Chem. Ed., 45, 581 (1968).

- 30) HUHEEY, J.E. "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers, London (1972).
- 31) WILLIAMS, R.J.P. Polyhedron, 6, 61 (1987).
- 32) SMITH, D.B. Chem. Brit., 783 (1989).
- 33) GRADDON, D.P. Rev. Inorg. Chem., 4, 211 (1982).
- 34) DAKTERNIEKS, D. Coord. Chem. Rev., 78, 125 (1987).
- 35) GOMEZ, L.A.T.; SABBAH, R. Thermochim. Acta, 52, 285 (1982).
- 36) INAGAKI, S.; MURATA, S.; SAKIYAMA, M. Bull. Chem. Soc. Jpn., 55, 2808 (1982).
- 37) RIBEIRO DA SILVA, M.D.M.C.; SOUZA, P.; PILCHER, G. J. Chem. Thermodyn., 21, 173 (1989).
- 38) AARTS, A.J.; DESSEYN, H.O.; VAN DER VEKEN, B.J.; HERMAN, M.A. Can. J. Spectrosc., 24, 29, Chem. Abstr., 91, 55777 t (1979).
- 39) JENSEN, K.; NIELSEN, P.H. Acta Chem. Scand., 20, 597 (1966).
- 40) SUZUKI, I. Bull. Chem. Soc. Jpn., 35, 1449 (1962).
- 41) RAY, A.; SATHYANARAYANA, D.N. Bull. Chem. Soc. Jpn., 47, 729 (1974).

- 42) WALTER, W.; KUBERSKY, H.P. Ann. Chem., 694, 56 (1966).
- 43) DESSEYEN, H.O.; VEN DER VEKEN, B.J.; HERMAN, M.A. Appl. Spectroscopy, 32, 101 (1978).
- 44) ZABICKY, J. "The Chemistry of Amides", Interscience Publishers, London (1970).
- 45) TRUTER, M.R. J. Chem. Soc., 997 (1960).
- 46) JEFFREY, G.A.; RUBLE, J.R.; YATES, J.H. J. Am. Chem. Soc., 106, 1571 (1984).
- 47) HARGITTAI, M.; SANDAL, S.; SEIP, R. J. Mol. Struct., 71, 147 (1981).
- 48) DESSEYEN, H.O.; HERMAN, M.A. Spectrochim. Acta, 23A, 2457 (1967).
- 49) EXNER, O.; WAISSER, K. Collect. Czech. Chem. Commun., 47, 828 (1982).
- 50) WALTER, W.; SIEVEKING, M.F.; SCHAUMANN, E. Tetrahedron Letters, 10, 839 (1974).
- 51) MASAGUER, J.R.; CASTIÑEIRAS, A.; CASAS, J.S. An. Quím., 73, 51 (1977).

- 52) CASTIÑEIRAS, A.; MASAGUER, J.R. An. Quím., 78B, 42 (1982).
- 53) CORNEA, F.; ZALAM, F.; TURCU, E.; GHEORGHIM, C. Rev. Roumaine Chim., 24, 987 (1979).
- 54) ONRUBIA, A.G.; SOUZA, P.; MASAGUER, J.R. Transition Met. Chem., 13, 384 (1988).
- 55) IYENGAR, R.R.; SATHYANARAYANA, D.N.; PATEL, C.C. J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 1088 (1972).
- 56) CASTIÑEIRAS, A.; ARQUERO, A.; MASAGUER, J.R.; CARRERO, S. M.; BLANCO, S.G. Z. Anorg. Allg. Chem., 539, 219 (1986).
- 57) CASTIÑEIRAS, A.; ARQUERO, A.; MASAGUER, J.R.; AMIL, R.A.; CARRERA, S.M.; BLANCO, S.G. Polyhedron, 4, 143 (1985).
- 58) GMELIN-KRAUT Handb. J. prakt. Chem. [2], 51, 251 (1895).
- 59) ISHIKAWA, S. Chem. Zentr., 99, 1765 (1928).
- 60) NARDELLI, M.; CHIERICI, I. Gazz. Chim. Ital., 87, 1478 (1957).
- 61) VOZZA, J.F. J. Chem. Educ., 35, 145 (1958).
- 62) PETRI, S.; LIPIEC, T. Chem. Abstr., 64, 17019 (1966).

- 63) GOSAVI, R.K.; RAO, C.N. J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1937, (1967).
- 64) RAY, A.; SATHYANARAYANA, D.N. Bull. Chem. Soc. Jpn., 45, 2712 (1972).
- 65) AARTS, A.J.; DESSEYN, H.O.; HERMAN, M.A. Bull. Soc. Chim. Belg., 86, 581 (1977).
- 66) GIRLING, R.L.; O'CONNOR, J.E.; AMMA, E.L. Acta Crystallogr., B28, 2640 (1972).
- 67) LENSTRA, A.T.H.; TAVERNIER, S.; VERSICHEL, W. Bull. Soc. Chem. Belg., 86, 419 (1977).
- 68) ROLIES, M.M.; DE RANTER, C.J. Acta Cryst., B34, 3216 (1978).
- 69) ROLIES, M.M.; DE RANTER, C.J. Cryst. Struct. Comm., 6, 157 (1977).
- 70) IYENGAR, R.R.; SATHYANARAYANA, D.N.; PATEL, C.C. J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 923 (1981).
- 71) COX, E.G.; WARDLAW, W.; WEBSTER, K.C. J. Chem. Soc., 775 (1936).
- 72) SUDHA, L.V.; SATHYANARAYANA, D.N. J. Coord. Chem., 13, 207 (1984).

- 73) CASTIÑEIRAS, A.; ARQUERO, A.; MASAGUER, J.R. Transition Met. Chem., 9(7), 273 (1984).
- 74) CASTIÑEIRAS, A.; ARQUERO, A.; MASAGUER, J.R. Z. anorg. allg. Chem., 531, 183 (1985).
- 75) HILLER, W.; CASTIÑEIRAS, A.; ARQUERO, A.; MASAGUER, J.R. Acta Crystallogr., C42, 151 (1986).
- 76) VOGEL, A.I. "Análise Orgânica Qualitativa", trad. da 3ª edição, Ao Livro Técnico S.A.; vol. 1, Rio de Janeiro (1977).
- 77) HAMILTON, R.T.; BUTLER, J.A.V. J. Chem. Soc., 2283 (1932).
- 78) CHRISTOV, D. Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 16, 177 (1963) Chem. Abstr., 60, 1310g (1964).
- 79) KHARITONOV, Yu. Ya.; TSIVADZE, A. Yu.; SMIRNOV, A.N.; TSINTSADZE, G.V. Koord. Khim., 1, 641 (1975); Chem. Abstr., 83, 185645 u (1975).
- 80) SANTOS, M.R.M.C. "Estudo Termoquímico de Adutos de Uréia com Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio. Correlação com Derivados de Uréia e Cálculo da Entalpia de Ligação Cálcio-Oxigênio no Aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$ ", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1985).

- 81) SOUZA, A.G. "Termoquímica de Quelatos de Dialquilditio~~carba~~matos envolvendo Fósforo, Arsênio, Antimônio e Bismuto Trivalentes. Alguns Aspectos Termoquímicos de Alcoó~~xidos~~idos e de Tris (dietilamido) de Arsênio (III)", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1986).
- 82) FLASCHKA, H.A. "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Practice", Pergamon, 2th ed. (1967).
- 83) SCHWARZENBACH, G.; FLASCHKA, H.A., "Compleximetric Titration", Methuen & Co. Ltda., London (1969).
- 84) WENDLANDT, W.W.M. "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, 179 (1984).
- 85) MANUAL DA TERMOBALANÇA TGS-1, Perkin Elmer Co., Norwalk Connecticut, USA, 1974.
- 86) SILVA, M.L.C.P. "Termoquímica de Adutos de Ligantes Heterocíclico com Cloreto de Zinco, Cádmio e Mercúrio", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1985).
- 87) HENRIGTON, E.F.G. Pure Appl. Chem., 40, 392 (1974).
- 88) GUNN, S.R. J. Chem. Thermodynamics, 2, 535 (1970).
- 89) GUNN, S.R. J. Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).

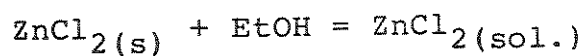
- 90) SQUARES, G.L. Practical Physics, Mc Graw-Hill, London(1968).
- 91) PENLAND, R.B.; MIZUSHIMA, S.; CURRAN, C.; QUAGLIANO, J.V.
J. Am. Chem. Soc., 79, 1575 (1957).
- 92) ANTONENKO, N.S.; NUGER, Y.A. Russ. J. Inorg. Chem., 11, 578
(1966).
- 93) ASHCROFT, S.J. J. Chem. Soc., 1020 (1970).
- 94) SATCHELL, D.P.N.; NEIL, T. J. Chem. Soc. Perkin II, 592
(1976).
- 95) AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P.; GONÇALVES, A.S. Thermochim. Acta,
33, 371 (1979).
- 96) AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P.; NAMORA FILHO, M. J. Inorg. Nucl.
Chem., 43, 89 (1981).
- 97) AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P.; ASSUNÇÃO, F.P. Can. J. Chem., 60
2132 (1982).
- 98) QUEIROZ, J.C.; AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P. J. Chem. Soc. Dal-
ton Trans., 1103 (1985).
- 99) WAGMAN, D.D.; EVANS, W.H.; PARKER, S.V.; SCHUMM, R.; HOLOW,
I.; BAILEY, S.M.; CHURNEY, K.L.; NUTTALL, R.L. "The NBS
Tables of Chemical Thermodynamic Properties", J. Phys.
Chem. Reference Data, II, Supplement nº 2 (1982).

- 100) KUBACHEWSKI, O.; EVANS, E.L.; ALCOCK, C.B. "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon (1967).
- 101) JORGE, R.A.; AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1102 (1978).
- 102) SIMONI, J.A.; AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 156 (1980).
- 103) OLIVEIRA, O.A.; CHAGAS, A.P.; AIROLDI, C. Inorg. Chem., 22 136 (1983).
- 104) AIROLDI, C.; CHAGAS, A.P.; ASSUNÇÃO, F.P. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1823 (1980).
- 105) BURKINSHAW, P.M.; MORTIMER, C.T. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 75 (1984).
- 106) ASHCROFT, S.J.; BEECH, G. "Inorganic Thermodynamics-An Introduction to the Thermodynamics of Inorganic and Organometallic Compounds", Van Nostrand Company Ltda., N. Y. (1973).
- 107) COATES, G.E.; POWELL, M.L.H.G.; WADE, K. "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen & Co. Ltda., London, (1971).

- 108) SOUZA, A.G.; SOUZA, J.A.; AIROLDI, C. J. Chem. Soc. Dalton Trans., submetido a publicação.
- 109) SILVA, M.L.C.P.; CHAGAS, A.P.; AIROLDI, C. J. Chem. Soc. Dalton Trans., 2113 (1988).
- 110) RIBEIRO DA SILVA, M.A.V.; PILCHER, G.; IRVING, R.J. J. Chem. Thermodyn., 20, 95 (1988).

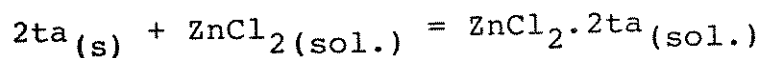
APÊNDICE

Tabela 11 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
13,78	10,11	- 4,14
22,39	16,43	- 6,04
23,79	17,45	- 6,60
35,78	26,25	- 9,29
40,44	29,67	- 10,90
$\Delta H_1^\ominus = -(37,89 \pm 0,11) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 12 - Variação da entalpia do processo:



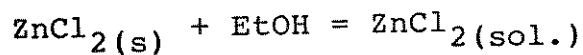
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
15,19	20,21	3,29
24,69	32,86	5,12
26,24	34,91	5,36
49,25	65,55	9,98
57,25	76,19	11,76
$\Delta H_2^\ominus = (15,35 \pm 0,29) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 13 - Variação da entalpia do processo:



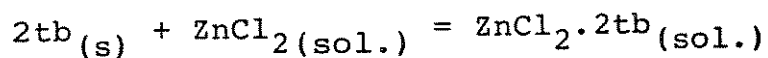
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
28,97	10,11	4,02
47,08	16,43	6,71
50,09	17,48	6,93
74,41	25,96	10,14
75,29	26,27	10,42
$\Delta H_3^\ominus = (39,55 \pm 0,11) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 14 - Variação da entalpia do processo:



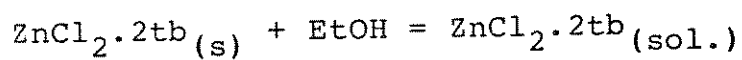
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
42,26	31,01	- 12,44
65,31	47,92	- 19,61
71,08	52,15	- 20,35
84,33	61,87	- 24,83
186,91	137,13	- 52,73
$\Delta H_4^\ominus = -(38,75 \pm 0,44) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 15 - Variação da entalpia do processo:



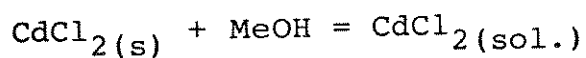
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
85,07	62,00	8,82
131,48	95,83	14,73
139,05	101,35	14,92
143,10	104,23	15,36
169,77	123,74	18,72
$\Delta H_5^\ominus = (14,97 \pm 0,53) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 16 - Variação da entalpia do processo:



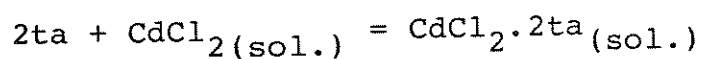
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
34,43	8,38	2,39
39,65	9,65	2,85
50,70	12,35	3,43
61,05	14,87	4,17
72,81	17,73	5,11
$\Delta H_6^\ominus = (28,48 \pm 0,07) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 17 - Variação da entalpia do processo:



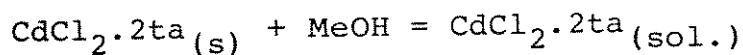
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
9,38	5,12	- 1,50
19,56	10,67	- 3,17
45,55	24,85	- 7,32
61,26	33,42	- 9,86
$\Delta H_7^\ominus = -(29,48 \pm 0,13)\text{kJmol}^{-1}$		

Tabela 18 - Variação da entalpia do processo:



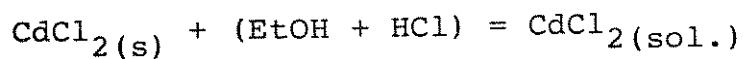
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
7,69	10,24	1,68
16,04	21,35	3,16
37,35	49,70	7,15
50,22	66,84	9,74
$\Delta H_8^\ominus = (14,49 \pm 0,25)\text{kJ mol}^{-1}$		

Tabela 19 - Variação da entalpia do processo:



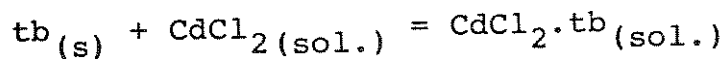
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
36,27	10,87	3,38
48,94	14,67	4,57
82,89	24,85	7,56
83,64	25,07	7,77
$\Delta H_9^\ominus = (30,75 \pm 0,11) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 20 - Variação da entalpia do processo:



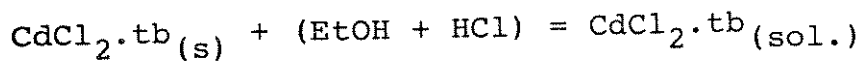
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
30,37	16,57	- 8,77
36,89	20,12	- 10,09
48,76	26,60	- 13,66
52,81	28,81	- 15,09
60,46	32,98	- 17,04
$\Delta H_{10}^\ominus = -(5,17 \pm 0,14) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 21 - Variação da entalpia do processo:



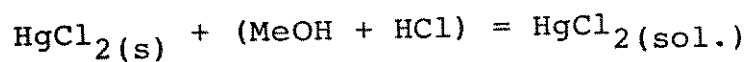
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
22,73	16,57	2,85
27,61	20,12	3,27
36,50	26,61	4,62
39,53	28,81	5,08
45,25	3,30	6,00
$\Delta H_{11}^{\ominus} = (17,63 \pm 0,13) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 22 - Variação da entalpia do processo:



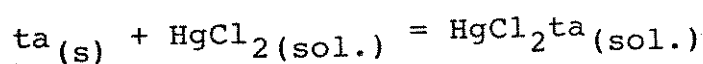
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
21,13	6,59	2,18
24,73	7,72	2,46
27,13	8,47	2,71
27,54	8,59	2,75
40,02	12,49	3,96
$\Delta H_{12}^{\ominus} = (31,90 \pm 0,05) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 23 - Variação da entalpia do processo:



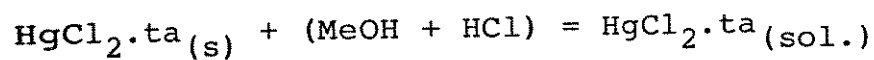
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
69,96	25,78	- 3,31
86,24	31,78	- 4,19
110,48	40,71	- 5,14
116,77	43,03	- 5,56
$\Delta H_{13}^{\ominus} = -(12,86 \pm 0,19) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 24 - Variação da entalpia do processo:



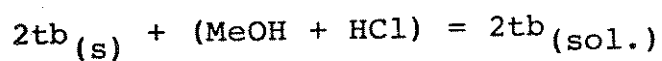
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
19,37	25,78	2,09
23,88	31,78	2,51
30,59	40,71	3,15
32,33	43,03	3,45
$\Delta H_{14}^{\ominus} = (7,81 \pm 0,20) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 25 - Variação da entalpia do processo:



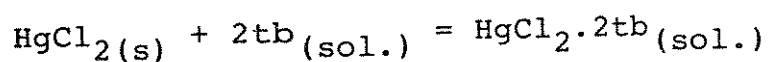
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
19,02	5,49	3,09
20,17	5,82	3,25
35,42	10,22	5,76
37,53	10,83	6,16
$\Delta H_{15}^{\ominus} = (56,54 \pm 0,05) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 26 - Variação da entalpia do processo:



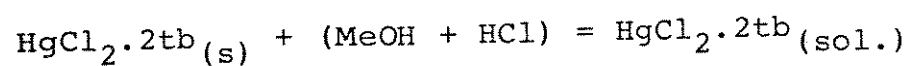
m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
10,97	8,00	1,33
15,51	11,31	1,76
20,60	15,02	2,45
29,06	21,18	3,36
$\Delta H_{16}^{\ominus} = (15,98 \pm 0,08) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 27 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
10,85	4,00	- 1,17
15,34	5,65	- 1,45
20,37	7,51	- 2,00
28,74	10,59	- 3,10
$\Delta H_{17}^{\ominus} = -(28,20 \pm 0,04) \text{ kJ mol}^{-1}$		

Tabela 28 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	n.10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
15,46	2,83	1,93
19,23	3,52	2,35
32,20	5,90	3,99
49,73	9,11	5,77
$\Delta H_{18}^{\ominus} = (64,59 \pm 0,03) \text{ kJ mol}^{-1}$		