

INTERAÇÃO DE HALETOS DE ANTIMÔNIO  
(III) COM AMIDAS EM SOLUÇÃO DE  
1,2 - DICLOROETANO

JOSEFA MARILEIDE MOURA DE MENEZES LIRA

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
INSTITUTO DE QUÍMICA

INTERAÇÃO DE HALETOS DE ANTIMÔNIO (III)  
COM AMIDAS EM SOLUÇÃO DE 1,2 - DICLORO-  
ETANO

JOSEFA MARILEIDE MOURA DE MENEZES LIRA

TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI

CAMPINAS (SP) - 1981

UNICAMP  
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho:

- a meus pais, a quem eu devo tudo que consegui até agora.
- A Geraldo, pelo incentivo, compreensão e apoio.
- aos meus filhos, Júnior, Karla e Kelly, pela compreensão e afeto.
- aos meus irmãos, pela colaboração e carinho.

## AGRADECIMENTOS

Meus sinceros agradecimentos:

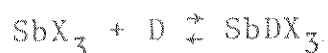
- ao Prof. Dr. Claudio Airoidi pela orientação deste Trabalho.
- ao Prof. Dr. Pedro Luis O. Volpe, pela orientação quando o Prof. Claudio se ausentou, permitindo assim a continuidade deste trabalho.
- à Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade concedida.
- ao Departamento de Química da UFPb, na pessoa do Prof. Dr. Josué Eugênio Viana.
- ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pelas facilidades concedidas.
- ao Prof. Antonio do Vale Melo Filho, pelo incentivo e apoio antes e durante a realização deste trabalho.
- à Coordenadoria de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.
- à Financiadora Nacional de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio financeiro.
- aos colegas Francisco Pereira Assunção, Oton Oliveira, José Geraldo Espinola e José de Alencar Simoni, pelas discussões.
- às amigas Maria Lúcia, Angela Aud e Angela Araújo, pelo carinho, amizade e compreensão que sempre me dedicaram.
- à Sra. Neusa C. Morais e José A. Carvalho, pela dedicada ajuda técnica e pela amizade.
- aos Prof.<sup>s</sup> Drs. Yoshitaka Gushiken e Pedro Oliver Dustan Lozano pelas sugestões.

## R E S U M O

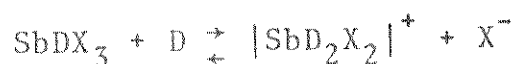
Foram feitas titulações calorimétricas, entre os haletos  $SbX_3$  ( $X = Cl, Br$  e  $I$ ), com as amidas tetrametilurêia (TMU), N,N-dimetilacetamida (DMA) e N,N-dimetilformamida (DMF), em 1,2-dicloroetano a 298K. Esta técnica nos permite medir simultaneamente os valores das constantes de equilíbrio ( $K$ ) e das variações de entalpia ( $\Delta H$ ).

Através dos valores de  $\Delta H_1$ , foi possível encontrar-se uma ordem de acidez para os haletos, sendo  $SbCl_3 > SbBr_3 > SbI_3$  e de basicidade para as amidas do tipo  $TMU > DMA > DMF$ .

Medidas de titulação condutométrica também foram realizadas, donde os seus resultados, juntamente com os valores de  $K_1$  e  $K_2$ , encontrados calorimetricamente, permitiram sugerir a presença de espécies iônicas em solução, prevalecendo para o primeiro equilíbrio a formação de autocomplexo além de outras espécies, do tipo:



e para o segundo, prevalece a formação de ionização com troca de ligante. Isto é possível através do deslocamento de um átomo de halogênio do haleto, por uma molécula do doador neutro, do tipo:



Os haletos podem ser relacionados, através de sua facilidade em sofrer ionização na sequência:



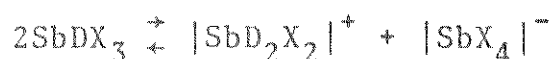
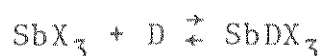
como também, as amidas podem ser relacionadas pelo seu poder em deslocar os halogênios na ordem:



# A B S T R A C T

The  $\text{SbX}_3$  halides ( $\text{X}=\text{Cl}$ ,  $\text{Br}$  and  $\text{I}$ ) were titrated calorimetrically in 1,2-dichloroethane (298K) with the amides tetramethylurea (TMU), N,N-dimethylacetamide (DMA) and N,N-dimethylformamide (DMF). This technique permit us to simultaneously measure equilibrium constants (K) and enthalpy change ( $\Delta\text{H}$ ) of the given reaction. The  $\Delta\text{H}$ , values give the following relative acidities for the halides;  $\text{SbCl}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbI}_3$  and the following basicities for the amides,  $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$ .

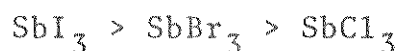
The results of conductometric titrations interpreted together with  $\text{K}_1$  and  $\text{K}_2$  values determined calorimetrically suggest the presence of various ionic species in solution; the following autocomplex formation prevailing in the first equilibrium:



In the second equilibrium ionization prevails with ligand exchange. This is possible by a displacement of an halogen atom by a neutral molecule:



The halides can be ordered by their ease of ionization:



The amides can be ordered according to their power of halide exchange:



# ÍNDICE

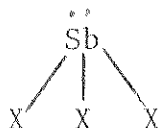
## Página

|       |                                                                                   |    |
|-------|-----------------------------------------------------------------------------------|----|
| I.    | Introdução .....                                                                  | 1  |
| 1.1.  | Os elementos do grupo Vb .....                                                    | 1  |
| 1.2.  | Adutas de $SbX_3$ .....                                                           | 2  |
| 1.3.  | Amidas .....                                                                      | 5  |
| II.   | Objetivo .....                                                                    | 14 |
| IIB.  | Parte Experimental .....                                                          | 15 |
| 1.    | Preparações dos Reagentes e Soluções .....                                        | 15 |
| 1.1.  | Purificação dos ligantes .....                                                    | 15 |
| 1.2.  | Solventes .....                                                                   | 15 |
| 1.3.  | Preparação e Purificação dos Sais .....                                           | 16 |
| 1.4.  | Preparação das Soluções .....                                                     | 16 |
| 2.    | Titulações Calorimétricas .....                                                   | 17 |
| 2.1.  | Descrição do Sistema Calorimétrico .....                                          | 17 |
| 2.2.  | Titulação Calorimétrica entre $SbCl_3$ e<br>DMF, DMA e TMU .....                  | 20 |
| 3.    | Titulação Condutométrica .....                                                    | 32 |
| 4.    | Cálculos .....                                                                    | 38 |
| 4.1.  | Método Gráfico .....                                                              | 38 |
| 4.2.  | Cálculo Numérico .....                                                            | 39 |
| IV -  | Resultados .....                                                                  | 42 |
| 4.1.  | Titulação Calorimétrica.....                                                      | 42 |
| 4.2.  | Titulação Condutométrica .....                                                    | 43 |
| 4.3.  | Curvas de Distribuição das Espécies Presen-<br>tes em Equilíbrio na Solução ..... | 48 |
| 4.4.  | Estimativa dos Erros .....                                                        | 48 |
| V -   | Discussão dos Resultados .....                                                    | 57 |
| VI -  | Conclusões Finais .....                                                           | 77 |
| VII - | Apêndice - Tabelas e Gráficos das Titulações<br>Calorimétricas .....              | 79 |

# I. INTRODUÇÃO

## 1.1. OS ELEMENTOS DO GRUPO Vb

O antimônio está localizado no grupo Vb da tabela periódica, também chamado de família do nitrogênio. Este elemento apresenta uma configuração eletrônica  $4d^{10} 5s^2 5p^3$ , para o estado fundamental (1). Esta configuração sugere uma hibridização do tipo  $sp^3$ , com formação de compostos trivalentes de estruturas piramidais, como acontece em  $SbX_3$  ( $X$  = halogênio, alquilas ou arilas), onde o par de elétrons solitário s, ocupa uma das posições da pi râmide.



O  $SbX_3$  se comporta como doador, cedendo o par de elétrons solitário, mas também pode utilizar seus orbitais d, de energia comparável aos orbitais p, usados nas ligações sigmas. Isto faz com que, quando o antimônio doa seus elétrons solitários, a um â tomo que possui orbitais ocupados de igual simetria que os orbitais d vazios, pode ocorrer a formação de ligações com um certo caráter múltiplo, devido a que, estes orbitais podem sobrepor-se, dando lugar a uma ligação  $d\pi-p\pi$  (1).

Considerando a classificação de ácidos e bases, duros e moles (2), onde o  $Sb^{3+}$  aparece como um ácido intermediário, pode-se prever que ele atue como ácido ou como base de Lewis, dependendo do tipo de substância com quem ele está interagindo.

O comportamento químico dos elementos da família do nitrogênio, varia consideravelmente dentro do grupo. Entre as relações

mais importantes se encontram aquelas que apresentam os óxidos e os haletos. Os óxidos de fósforo possuem características nitidamente ácidas, enquanto que os de bismuto são básicos. Já para os haletos, verifica-se que o caráter covalente do fósforo varia marcadamente para o bismuto, onde são pronunciadas as características iônicas (1).

Os números de oxidação do arsênio, antimônio e bismuto, para os haletos, podem variar de III a V, sendo os mais estáveis o III e o V (3). Dentre estes, os cloretos de Sb (V), são os mais estudados (4).

Os trihaletos desta família, podem formar complexos, reagindo com uma molécula orgânica neutra, que possua, pelo menos, um par de elétrons livre, para ser doado ao metal. Neste caso, os trihaletos agem como ácidos de Lewis e a molécula orgânica, como base de Lewis, originando um composto conhecido como aduto ou composto de adição (5).

## 1.2. ADUTOS DE $SbX_3$

Apesar de já terem sido feitos estudos de acidez com  $SbCl_5$ , e ainda foram isolados grande número de adutos entre este haleto com uma variedade de bases, existe, relativamente, poucos estudos deste tipo com haletos de Sb (III).

Gutmann (6), realizou um estudo calorimétrico de  $SbCl_5$ , com diversas moléculas doadoras, usando como solvente o 1,2-dicloroetano. Neste estudo foi utilizado o  $SbCl_5$  como ácido de referência, para medir a donicidade de várias moléculas doadoras de elétrons, entre elas a N,N-dimetilformamida e a N,N-dimetilacetamida.

Complexos de fluoretos de antimônio (III), são conhecidos co

mo anions  $\text{SbF}_4^-$  (7) e  $\text{SbF}_5^{2-}$  (8). A estrutura cristalina dos adutos  $\text{SbF}_3$  (4-metoxipiridina-N-óxido) $_2$  e  $\text{SbF}_3$  (Trifenilfosfinóxido) $_2$  (9), foi determinada pelo método de difração de raio-X. Em ambas as estruturas, o antimônio tem estereoquímica piramidal de base quadrada, com um átomo de fluor na posição axial e a sexta posição do octaedro, ocupada pelo par de elétrons solitário, não ligante.

Adutos de  $\text{SbCl}_3$  (10) e  $\text{SbI}_3$  (11) com 1,4-ditiano, também tiveram suas estruturas determinadas. No aduto de  $\text{SbCl}_3$ , dois átomos de enxofre, de moléculas diferentes de ditiano, completam a coordenação 5 do antimônio, resultando em um arranjo piramidal de base quadrada, com o par solitário ocupando a sexta posição. Já naquele formado pelo  $\text{SbI}_3$ , os dois átomos de enxofre de uma molécula de ditiano, são coordenados com dois átomos diferentes de antimônio, ficando cada um deles, com número de coordenação quatro. O arranjo geométrico do antimônio, torna-se uma bipirâmide, de base trigonal, com o átomo de enxofre ocupando uma posição axial e o par solitário, uma posição equatorial. Esse arranjo também ocorre no  $\text{SbCl}_3 \cdot \text{PhNH}_2$  (12), sendo  $\text{PhNH}_2$  a anilina.

Em adutos de  $\text{SbCl}_3$  com os hidrocarbonetos fenantreno (13) e pireno (14), a forma piramidal do  $\text{SbCl}_3$  é preservada e o antimônio parece ser coordenado pelo lado do plano do hidrocarboneto, sugerindo interação com o sistema aromático  $\pi$  do ligante.

Complexos de trihaletos de antimônio, foram isolados (15) com ditiomalonamida (Hdtma), N,N'-dimetil- e N,N'-difenilditiomalonamida, com a razão ligante/haleta de 1:1. Somente para o  $\text{SbI}_3$  encontrou-se complexos de razão 1,5:1 com a Hdtma. Espectros infravermelho, mostram que os ligantes estão coordenados ao metal, através dos átomos de enxofre.

Um estudo calorimétrico da interação de haletos de antimônio (III), com uma série de bases, foi feito recentemente (16), em solução de 1,2-dicloroetano. Algumas das bases utilizadas foram trifenilfosfinóxido, dimetilsulfóxido, piridina-N-óxido, fosfinas, difosfinas, aminas aromáticas, 2,2-bipiridina e 1,10-ferantrolina. A formação de complexos 1:1, na maioria dos equilíbrios, foi determinada por titulação calorimétrica, onde se obtém os valores das constantes de equilíbrio e das respectivas entalpias.

Estudos vibracionais sobre a formação de adutos moleculares entre  $\text{SbCl}_3$  e amidas alifáticas, tais como, N,N-dimetilacetamida (DMA), dimetilformamida (DMF) e N-metilactetamida (NMA) e as amidas aromáticas N,N-dimetilbenzamida (DMBA) e benzamida (BA), foram feitos recentemente (17). As constantes de estabilidade relativas para a formação de adutos de estequiometria 1:1 ( $K_1$ ) e 1:2 ( $K_2$ ), foram calculadas em benzeno e clorofórmio, encontrando-se  $K_1 > K_2$ . Neste mesmo estudo determinou-se também, as entalpias de formação dos complexos. Foram encontradas as seguintes sequências, para as forças doadoras das amidas, com o  $\text{SbCl}_3$ :

em  $\text{C}_6\text{H}_6$ : DMA > DMF > NMA

em  $\text{CHCl}_3$ : NMA > DMF > DMA.

Os compostos de adição  $\text{SbCl}_3 \cdot 1,4\text{-ditiocicloheptano}$ ,  $\text{SbBr}_3 \cdot 1,4\text{-ditiocicloheptano}$  e  $2\text{SbI}_3 \cdot 1,4\text{-ditiocicloheptano}$ , foram preparados em solução de benzeno (18). Estes adutos são estáveis somente na forma sólida. Espectros infravermelho dos adutos de  $\text{SbCl}_3$  e  $\text{SbBr}_3$  foram obtidos, bem como a estrutura de raio X do composto do  $\text{SbCl}_3$ .

Recentemente foram isolados e caracterizados os adutos de

$\text{SbCl}_3$  com as amidas DMA, DMF e TMU (19). Através de dados de entalpia padrão de reação ácido-base, encontrou-se a seguinte ordem de basicidade para as amidas:



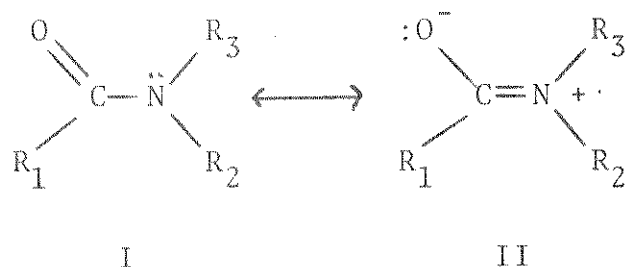
Complexos de  $\text{SbCl}_3$  com hexametilfosforamida (HMPA), N,N-dimetilacetamida (DMA) e tributilfosfato (TBP), foram preparados na estequiometria 1:1. Adutos de  $\text{SbBr}_3$  e  $\text{SbI}_3$  com HMPA, também foram preparados na mesma relação estequiométrica. A entalpia das reações entre os haletos de antimônio (III) e estes doadores foram medidas, como também foram feitos estudos condutométricos e de infravermelho (20).

É evidente, através de várias informações de estruturas, que o átomo de antimônio, nos haletos  $\text{SbX}_3$  ( $X = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$ ), tem propriedades de ácido de Lewis, que podem ser evidenciadas, ou pelo caminho usual de formação da ligação sigma, ligante  $\rightarrow$  antimônio, acompanhada de um aumento no número de coordenação do metal, ou por interação com o sistema pi, de um hidrocarboneto aromático (16).

### 1.3. AMIDAS

As amidas têm despertado, desde algum tempo, grande interesse se nas investigações sobre a química dos peptídicos e das proteínas (21), bem como, na sua utilização como solvente, tanto na indústria, como em laboratórios de pesquisa (22).

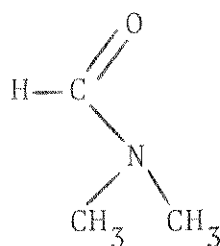
Estruturalmente, as amidas apresentam uma característica importante, que é a formação de uma dupla ligação parcial, envolvendo o grupo amida (N-C-O) (23), que pode ser observado pelas estruturas de ressonância I e II:



As amidas que têm interesse neste trabalho, são a N,N-dimetilformamida (DMF), a N,N-dimetilacetamida (DMA) e a tetrametilurêia (TMU), sendo assim, dar-se-á maior ênfase a estas amidas.

### Dimetilformamida

A N,N-dimetilformamida é a mais simples das amidas N-disubstituídas, sendo por isto mesmo, uma das amidas mais utilizadas como solvente. A sua estrutura está mostrada abaixo:



Nos espectros de ressonância magnética protônica (RMP) da DMF, nota-se que os prótons dos grupos metilas ligados ao nitrogênio, dão origem a dois picos separados, devido a dupla ligação parcial existente  $|\text{N}=\text{C}-\text{O}|$  (23).

A DMF, como as demais amidas, apresenta pelo menos, dois sítios de coordenação, o oxigênio e o nitrogênio, mas tem sido observado que esta coordenação, na maioria dos compostos se faz pelo oxigênio (24, 25, 26).

Em 1964, Kuhn e colaboradores (27), fizeram um trabalho com a finalidade de correlacionar a força de diversos ácidos de Lewis, entre eles,  $\text{ZnCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$ ,  $\text{SbCl}_5$ ,  $\text{SbF}_5$ ,  $\text{BBr}_3$ , etc., com os deslo-

camentos químicos dos prótons metálicos da DMF, nos espectros de ressonância magnética nuclear de prótons. Alguns adutos foram preparados na estequiometria 1:1 e outros 1:2 ou ambas, em soluções de nitrometano e cloreto de metileno. Os resultados indicam que na formação dos complexos, para todos os casos, a coordenação se fez pelo átomo de oxigênio da DMF.

Neste mesmo ano, foi feito um estudo termoquímico (28) de vários ácidos de Lewis, entre eles,  $\text{SbCl}_3$  e  $\text{SbCl}_5$ , usando como solvente a DMF. Através de medidas calorimétricas, pode-se correlacionar os calores de solução com a ordem relativa da força dos ácidos utilizados.

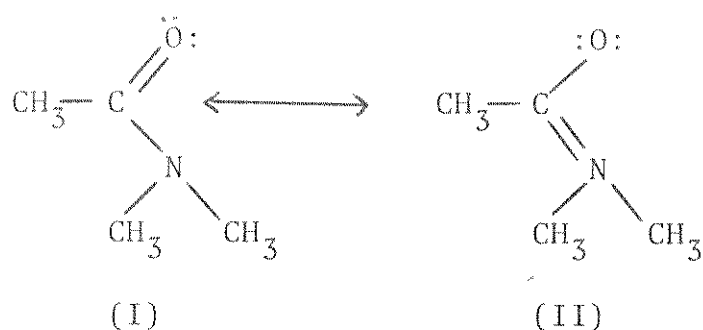
Medidas de condutância de soluções de ácidos fracos, entre eles ácido acético, ácido propiônico, isobutílico, etc., em diferentes concentrações molares, foram feitas em DMF (29). Os gráficos das condutâncias específicas contra a concentração, indicam a formação de compostos entre estes ácidos fracos e a DMF, confirmando assim o seu caráter básico.

Um estudo sobre a donicidade de substâncias orgânicas doadoras, foi feito por Waters e Kantaci (30), incluindo a DMF, DMA e TMU. Estes estudos foram feitos através de espectroscopia Raman, em solução de haletos de mercúrio (II). Infelizmente, não foi possível obter o artigo referente a estes estudos.

Mais recentemente (31), foi feito um estudo sobre preparação, caracterização e termoquímica de adutos entre DMF e haletos de zinco (II), cádmio (II) e mercúrio (II). A comparação dos dados obtidos com outros já existentes, mostrou que a acidez relativa dos haletos metálicos, perante as bases DMF, DMA e TMU, obedece a sequência:  $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$  e que a basicidade relativa dos ligantes é:  $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$ .

### Dimetilacetamida

A estrutura da N,N-dimetilacetamida (DMA), é melhor descrita como um híbrido de ressonância da primeira estrutura (I) (32):



A mesma estrutura é descrita, usando terminologia de orbital molecular pela deslocalização de elétrons-pi no sistema  $|\text{O}-\text{C}-\text{N}|$ . Assim, esta molécula tem dois centros básicos de coordenação. A estrutura da amida indica que o oxigênio da carbonila será mais básico que aquele na acetona, enquanto que o nitrogênio será menos básico que aquele na amina alifática (32).

O espectro infravermelho, do grupo carbonila no complexo da DMA com iodo, é diminuído de  $43 \text{ cm}^{-1}$  em relação a absorção da amida livre. Isto indica um decréscimo na constante de força do estiramento e favorece coordenação pelo oxigênio. Coordenação pelo nitrogênio, diminuiria a contribuição da estrutura (I), causando um aumento na frequência da carbonila (32).

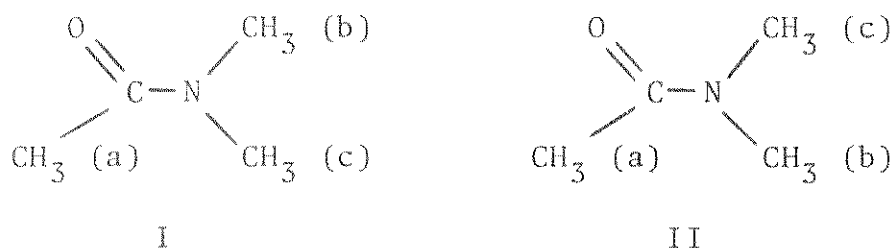
Considerando os conceitos de ácidos e bases duros e moles (26), verifica-se que os ácidos duros se coordenam, preferencialmente, pelo oxigênio da carbonila (33-36), enquanto os moles, preferem o nitrogênio (37). Este quadro de ligação química, pode ser ilustrado com o complexo obtido através da reação de cloreto de ouro (III) com DMA em meio ácido. O composto obtido  $2 \text{ DMA} \cdot \text{H}^+ \cdot \text{AuCl}_4^-$ , apresenta o metal coordenado pelos átomos de nitrogênio

nio do ligante, enquanto que o próton faz ponte entre os átomos de oxigênio da DMA (37).

A DMA foi também utilizada (38,39), como "base de referência" na medida da "força receptora" de alguns ácidos de Lewis, tendo sido considerada como bom solvente, para compostos polares com propriedades ácidas.

Estudos de soluções de cloreto de zinco, para a formação de íons complexos do tipo:  $\text{ZnCl}_3^-$ ,  $\text{ZnCl}_4^{2-}$  e  $\text{ZnCl}_6^-$ , usando como solvente a DMA, mostraram que esta amida é um solvente dipolar, aprótico e sem capacidade de formação de pontes de hidrogênio com os ânions estudados (40).

A molécula de DMA, pode apresentar dois isômeros rotacionais (41), como mostrado abaixo:



Verifica-se que os dois grupos  $\text{CH}_3$  (b e c), quimicamente iguais, são magneticamente diferentes. O grupo metila (c) tem configuração CIS em relação a ligação  $\text{C}=\text{O}$ , enquanto o (b) é CIS em relação ao grupo metila (a), na estrutura II. Na estrutura I, o corre exatamente o contrário.

Este arranjo diferente dos dois grupos metilas (b e c), dá origem a uma diferença energética entre as estruturas (I) e (II), chamada de barreira rotacional. Estudos de ressonância magnética nuclear (41) sobre a DMA, revelam um valor de  $(60-70) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  para essa barreira.

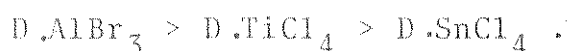
Existe na literatura um grande número de adutos entre DMA e

sais metálicos (33-36,42-46). Dentre eles, pode-se citar o  $\text{VO}(\text{DMA})_2\text{Cl}_3$ , que foi caracterizado por medidas espectroscópicas (44), o  $\text{Co}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$  que, através de raio-X e espectroscopia vibracional, encontrou-se a coordenação tetraédrica para o cobalto (42). A estrutura de  $\text{Zn}(\text{DMA})_2\text{Cl}_2$  foi determinada por raio-X, onde a coordenação tetraédrica do átomo de zinco mostra que dois vértices são ocupados por átomos de cloro e outros dois por moléculas de DMA, as quais se ligam ao zinco pelo oxigênio da carbonila (36).

Simoni (47,48) isolou e caracterizou por análise elementar e análise termogravimétrica, espectroscopia de massa e espectroscopia vibracional, compostos de cádmio (II), zinco (II) e mercúrio (II) com DMA.

Mais recentemente (49), foi feito um estudo das propriedades elétron-doadoras de amidas N,N-dissubstituídas, entre elas a DMA, com  $\text{AlBr}_3$ ,  $\text{GaCl}_3$  e  $\text{BBr}_3$ . Através de métodos calorimétricos, dielectrométricos e espectroscopia infravermelho e ultravioleta, encontrou-se que o brometo de alumínio e tricloreto de gálio com estas amidas, formam complexos 1:1 e 1:2, enquanto que o tribrometo de boro forma somente complexos de estequiometria 1:1. Mais uma vez é confirmada que a ligação doador-receptor é formada com a participação do átomo de oxigênio da carbonila.

Foi feito também, neste mesmo ano (50), um estudo sobre entalpia de formação de complexos de haletos de alumínio, titânio e estanho com ligantes de amidas N,N-dissubstituídas. De acordo com os valores de  $\Delta H$ , encontrados para a formação de complexos 1:1 com estas amidas, o aduto pode ser arranjado na força doadora-receptora, na sequência:



### Tetrametilurêia

A tetrametilurêia é um dos poucos derivados da urêia, que é líquido a temperatura ambiente. Isto se deve ao fato de que as interações fortes das amidas, devido às pontes de hidrogênio no nitrogênio, não ocorrem com a TMU (51). Entretanto, o seu alto ponto de ebulição ( $176,5^{\circ}\text{C}/760\text{ mm}$ ) (52), indica uma forte associação dipolar, apesar do obstáculo esperado pelos quatro grupos metilas (51). Isto está em harmonia com o relativo alto momento dipolar, que é da mesma ordem de magnitude daqueles das formamidas e acetamidas, que são mostrados para comparação na Tabela 1 (51). Esses valores são altos para uma estrutura trigonal, em que, devido a ressonância da amida (figura 1), que tende a aumentar o momento dipolar, os três hetero-átomos, são simetricamente arranjados em torno do átomo de carbono mais positivo, não se desviando muito do ângulo de  $120^{\circ}$  (51).

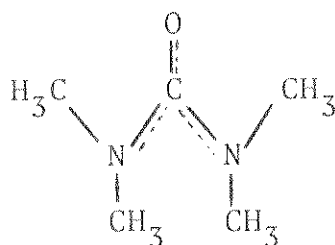


Figura 1

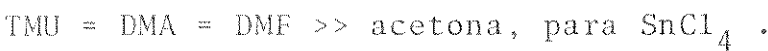
Devido a estas características, a TMU tem tido grandes aplicações, quer como meio de reação ou até como solvente para titulações ácido-base (22).

O comportamento químico da TMU, agindo como ligante, caracteriza-se pelo fato de que a ligação se faz sempre pelo oxigênio (24,25,53), pois pelo nitrogênio se torna praticamente impossível, devido a efeitos estéricos causados pelos grupos metilas.

TABELA 1. Pontos de ebulição, constantes dielétricas e momento dipolar elétrico de formamidas, acetamidas e tetrametilurêia.(51)

|                      | Mol | Ponto de ebulição<br>(°C/760 mm) | Constante<br>dielétrica | μ  Debye  |
|----------------------|-----|----------------------------------|-------------------------|-----------|
| Formamida            | 45  | 210                              | 109                     | 3,37      |
| Acetamida            | 59  | 221                              | 74                      | 3,6       |
| N-Metilformamida     | 59  | 185                              | 182                     | -         |
| N-Metilacetamida     | 73  | 206                              | 183                     | -         |
| N,N-Dimetilformamida | 73  | 153                              | 36,7                    | 3,8       |
| N,N-Dimetilacetamida | 87  | 165,5                            | 37,8                    | 3,8       |
| Tetrametilurêia      | 116 | 176,5                            | 23,06                   | 3,28-3,66 |

O primeiro trabalho (1961), com a finalidade de estabelecer correlação entre as forças doadoras de algumas amidas, utilizando dados termoquímicos, foi o de M. Zackrisson (54). Neste trabalho as moléculas receptoras  $\text{SbCl}_5$  e  $\text{SnCl}_4$ , reagiram em 1,2-dicloroetano com as moléculas doadoras TMU, DMA, DMF e acetona. As forças doadoras encontradas para ambos ácidos foram:



Estudos termoquímicos quantitativos, realizados por Olofsson (55), em 1964, considerando a reação:



em 1,2-dicloroetano confirmam que a força doadora da TMU é maior que da DMA.

Os dados obtidos através de infravermelho com adutos de  $\text{SnCl}_4$  e uréias substituídas, referentes aos deslocamentos da frequên-

cia de estiramento CO (56), permitiram estabelecer a seguinte ordem de força doadora:

Tetrametiluréia > N,N'-dimetiluréia > N,N-dimetiluréia >  
monofeniluréia.

Os compostos  $\text{Zn(TMU)}_2\text{Br}_2$  e  $\text{Zn(TMU)}_2\text{I}_2$ , foram isolados e caracterizados (24). Nos seus espectros infravermelho, verificou-se que o abaixamento na frequência de estiramento CO e a elevação na frequência de estiramento CN, foram tão pronunciados, que resultou em uma única banda larga, donde concluiu-se que a ligação metal-ligante se fez pelo oxigênio.

Recentemente foram feitos estudos de síntese, caracterização e termoquímica entre adutos de zinco, cádmio e mercúrio-II com tetrametiluréia, dimetiluréia e metiluréia, onde encontrou-se a seguinte ordem de basicidade:  $\text{TMU} > \text{DMU} > \text{MU}$  (57,58,59).

## II. OBJETIVO

O objetivo do nosso estudo, consiste em estudar as interações dos trihaletos de antimônio, com as amidas DMF, DMA e TMU, em solução. Escolheu-se o 1,2-dicloroetano por ser um solvente inerte, aprótico e de baixa constante dielétrica.

A técnica utilizada para constatar estas interações, foi a titulação calorimétrica.

Através deste estudo, pode-se conhecer simultaneamente a constante de estabilidade das espécies presentes em solução, como também as entalpias envolvidas.

Com o intuito de se conhecer o comportamento eletrolítico destes haletos, interagindo com estas amidas no solvente usado, foram feitas medidas de titulação condutométricas.

### III. PARTE EXPERIMENTAL

#### 1. PREPARAÇÃO DOS REAGENTES E SOLUÇÕES

##### 1.1. PURIFICAÇÃO DOS LIGANTES

Os ligantes N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida e Tetrametiluréia, todos de procedência Carlo Erba, após serem secos e destilados, como descrito abaixo, foram guardados sobre peneira molecular 4 Å.

A N,N-dimetilformamida, sofreu uma destilação prévia sobre carbonato de sódio anidro, onde ficou em repouso por um dia. Deste destilado recolheu-se uma fração intermediária que destilou à temperatura de 36°C e à pressão de 30 mmHg (60).

A N,N-dimetilacetamida foi refluxada com óxido de bário, previamente calcinado. Em seguida, sofreu uma destilação fracionada a vácuo, usando-se uma coluna empacotada com anéis de Raschig, onde recolheu-se a fração intermediária, a qual destilou a temperatura de 30°C e a pressão de 6 mmHg (32).

A Tetrametiluréia, foi destilada a vácuo, recolhendo-se a fração intermediária que destilou à temperatura de 80°C e a pressão de 30 mmHg (51).

##### 1.2. SOLVENTES

Para fins preparativos – o benzeno (Carlo Erba), foi tratado com cloreto de cálcio, filtrado e destilado após a secagem com sódio metálico (61).

O dissulfeto de carbono (Carlo Erba), foi lavado com água, seco com cloreto de cálcio por uma noite e destilado (61).

Para titulação calorimétrica — o 1,2-dicloroetano (Carlo Erba), foi lavado com solução aquosa de hidróxido de potássio e em seguida, seco com pentóxido de fósforo por uma noite e destilado fracionadamente (61).

### 1.3. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS SAIS

O tribrometo de antimônio, foi preparado, reagindo-se bromo com antimônio em dissulfeto de carbono e depois seco a vácuo e purificado por recristalização no mesmo solvente. Ponto de fusão  $96^{\circ}\text{C}$ , literatura  $96^{\circ}\text{C}$  (62).

O triodeto de antimônio, foi preparado pela reação direta de antimônio e iodo em benzeno (14). Depois de filtrado, foi seco a vácuo e purificado por recristalização em tolueno. Ponto de fusão  $170^{\circ}\text{C}$ , literatura  $170^{\circ}\text{C}$  (62).

O tricloreto de antimônio (Carlo Erba) foi transferido para o sublimador em câmara seca, o qual sublimou à temperatura de  $70^{\circ}\text{C}$  e pressão de aproximadamente 20 mm Hg. Ponto de fusão  $73^{\circ}\text{C}$ , literatura  $73^{\circ}\text{C}$  (4).

### 1.4. PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES

Para a preparação das soluções, cuidado especial no manuseio do  $\text{SbBr}_3$  e  $\text{SbCl}_3$  foi tomado, usando-se na câmara seca (umidade relativa, mantida em torno de 15%) para evitar a possível hidrólise dos trialeto. Para o  $\text{SbI}_3$  não houve este problema, pois o mesmo não é higroscópico.

Os balões volumétricos usados para preparar as soluções para a calorimetria, foram previamente calibrados. Os sais foram pesados em um pesa-filtro de dimensões 2,5 cm de altura por

1,0 cm de largura. Os ligantes foram pesados com o auxílio de uma seringa.

## 2. TITULAÇÕES CALORIMÉTRICAS

A técnica de titulação calorimétrica (63,64), permite obter simultaneamente a constante de equilíbrio,  $K$ , e a variação de entalpia,  $\Delta H$ , em uma reação.

A adição do titulante, pode ser contínua ou incremental, neste caso usou-se a técnica incremental. Para cada adição, foi obtida uma variação de entalpia,  $Q_{obs}$ . Com os dados obtidos construiu-se um gráfico  $\Sigma Q_{obs}$  versus o volume,  $V$ , do titulante adicionado.

Para cada sistema distinto de titulação do sal com ligante, tem-se três etapas:

- a) Titulação de solução do sal, com a solução do ligante.
- b) Titulação de solução do ligante com o solvente.
- c) Titulação de solução do sal com o solvente.

Estas duas últimas etapas, têm por finalidade, eliminar o efeito existente entre o sal e o solvente e entre o ligante e o solvente, tendo-se no final como resultante, somente o efeito do sal com o ligante.

Para cada sistema, estuda-se dois equilíbrios. No primeiro, utiliza-se a razão molar ligante/sal de 1,3/1 e no segundo de 10/1.

### 2.1. DESCRIÇÃO DO SISTEMA CALORIMÉTRICO

O aparelho usado para as titulações foi o sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-2, que se encontra esquematizado na

Figura 2 sob a forma de diagrama de blocos.

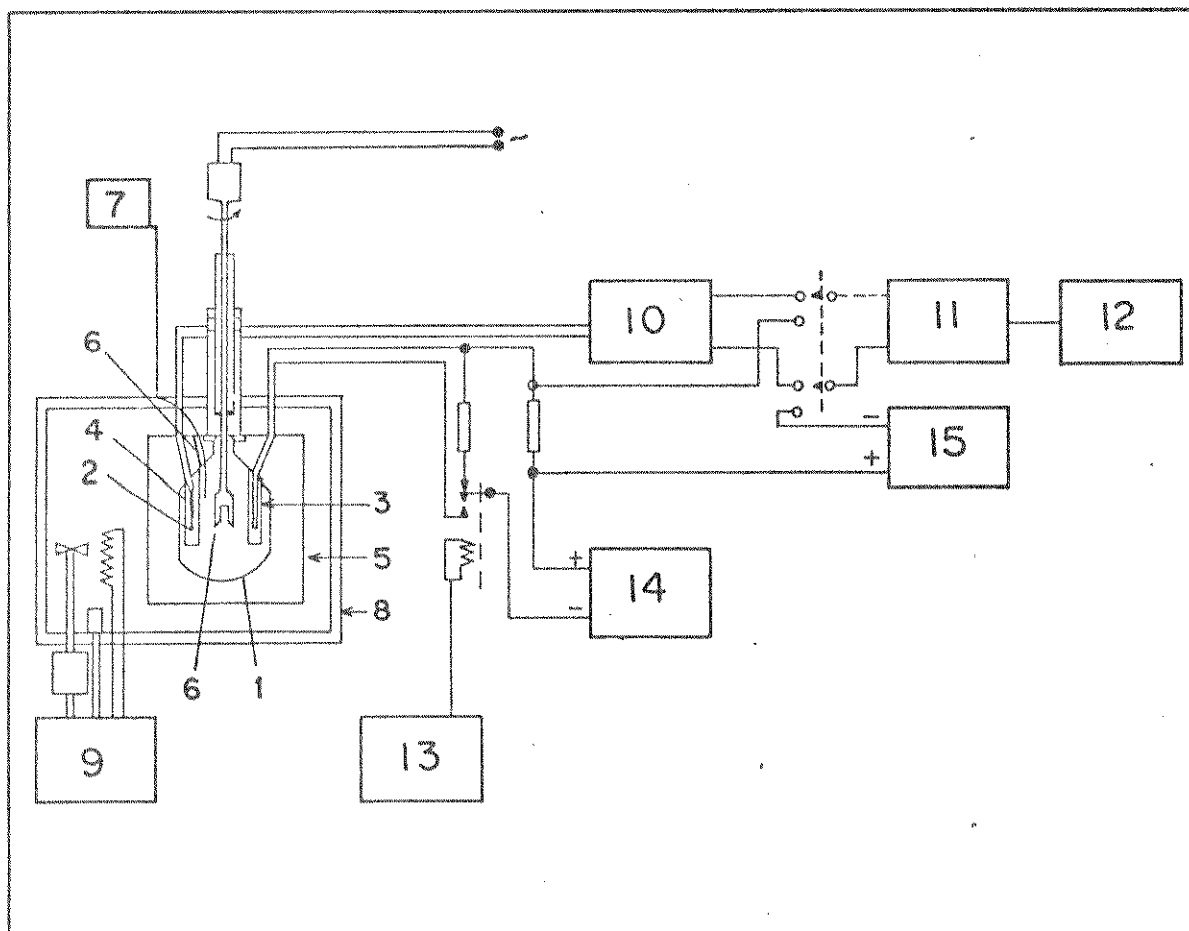


FIG. 2 - SISTEMA CALORIMÉTRICO DE PRECISÃO "LKB - 8700-2"

O vaso calorimétrico 1 (vidro de boro-silicato), contendo um termistor 2 e uma resistência de aquecimento de 50  $\Omega$  3 e um tubo capilar 4 para a entrada do titulante, é ligado ao calorímetro através da tampa do cilindro de bronze 5. Neste recipiente de bronze cromado, existe ligado a ele um agitador de ouro 6, o qual é adaptado dentro do vaso calorimétrico. Este vaso tem uma capacidade de 100 ml, dos quais, 90 ml correspondem ao volume da solução do sal que será titulada e as 10 ml restantes, ao titulante que será adicionado através do tubo capilar. O titulante é termostatizado em uma serpentina, a qual está ligada direta

mente a uma bureta automática 7 (Metrohm Herisau, mod. Multi-Dosimat E 415), que permite leituras até 0,005 ml.

Após a montagem do sistema, o vaso calorimétrico é colocado no recipiente de bronze cromado 5, que é totalmente vedado, e mergulhado no termostato 8 contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante a  $-0,001^{\circ}\text{C}$  (65). Esta estabilidade na temperatura é obtida pelo controlador proporcional 9 e também pelo uso de outro termostato externo a  $24^{\circ}\text{C}$  (Heto, modelo Hetotherm), não mostrado no diagrama, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por um outro termostato, com unidade de refrigeração a  $-18^{\circ}\text{C}$  (Braun, mod. Frigomix), que também não aparece na figura.

O termistor 2 ( $\sim 2000$  ohms, coeficiente de temperatura de  $-80\text{ ohm K}^{-1}$  a 298 K) é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 10 (seis décadas, 0,01 a 6.111,11 r), utilizando-se como detector de zero um galvanômetro eletrônico 11 (Hewlett-Packard 419 A), cuja saída está acoplada a um registrador potenciométrico 12 (Goerz Electro, mod. Servogor S).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio do resistor 3, cronômetro eletrônico 13 e uma fonte de corrente 14, mais estável do que 1:50.000, com uma potência de saída regulável entre 20 e 50 mw. A medida de resistência 3 é feita pelo potenciômetro 15 (com faixa de medida entre 0,99000 e 1,01199 V e com precisão de 1:50.000 (65).

A exatidão e reprodutibilidade do calorímetro foi feita por meio de reação química (66), através da determinação da entalpia da reação da solução 0,01 M do tris(hidroximetil)aminometano (THAM) com solução 0,1 M de HCl, de acordo com recomendação da IUPAC (66-76).

Esta protonação é feita, usando-se como titulante uma solução aquosa de HCl 0,1 M, de acordo com a reação:



O THAM (Carlo Erba), foi sublimado a vácuo e sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica com ácido clorídrico, apresentando pureza igual a 99,86% em peso (77), sendo que 0,14% corresponde à água ocluída (78).

O titulante foi adicionado à solução de THAM, em um vaso calorimétrico e, para cada adição de um pequeno volume de HCl (0,1 M), uma variação de entalpia,  $Q_{\text{obs}}$ , foi medida.

O resultado obtido para o  $\Delta H_{\text{prot}}$  foi de  $-47,62 \pm 0,2 \text{ kJ/mol}$  e para  $\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}$  de 8,041. Estes valores encontrados, podem ser confrontados com os vários valores de literatura, mostrados na Tabela 2.

## 2.2. TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA ENTRE $\text{SbCl}_3$ E DMF, DMA E TMU

Na titulação entre  $\text{SbCl}_3$  e DMF, utilizou-se uma solução  $1,28 \times 10^{-2} \text{ M}$  do tricloreto e 0,15 M do titulante e  $1,30 \times 10^{-2} \text{ M}$  de  $\text{SbCl}_3$  e 1,16 M de DMF, todas em 1,2-dicloroetano, para as relações molares ligante/sol de 1,3/1 e 10/1, respectivamente. A cada adição de um pequeno volume do titulante, uma variação de entalpia,  $Q_{\text{obs}}$ , foi medida. As curvas de temperatura obtidas no registrador para o primeiro equilíbrio, estão mostradas na Figura 3. Nesta figura vê-se apenas parte do registro, onde pode-se observar que, para cada adição do ligante, tem-se uma variação de calor, seguida de uma calibração elétrica. O cálculo da variação de entalpia em cada adição,  $Q_{\text{obs}}$ , foi feito de acordo com o

Tabela 2. Valores encontrados na literatura de  $\Delta H^{\circ}$  prot do THAM e pK

| Autor                             | $-\Delta H^{\circ}_{\text{prot}}/\text{kJmol}^{-1}$ | pK    | referência |
|-----------------------------------|-----------------------------------------------------|-------|------------|
| Grenthe e Ots                     | $47,44 \pm 0,05$                                    | -     | (66)       |
| Öjelund e Wadsö                   | $47,48 \pm 0,03$                                    | -     | (67)       |
| Nelander                          | $47,48 \pm 0,04$                                    | -     | (68)       |
| Hill, Öjelund e Wadsö             | $47,50 \pm 0,03$                                    | -     | (69)       |
| Sturtevant                        | $45,68 \pm 0,10$                                    | 8,071 | (70)       |
| Datta, Grzybowski e Weston        | 47,40<br>(não calorimétrico)                        | 8,069 | (71)       |
| Bates e Hetzer                    | 47,60<br>(não calorimétrico)                        | 8,075 | (72)       |
| Woodhead, Paabo, Robinson e Bates | 47,77<br>(não calorimétrico)                        | 7,818 | (73)       |
| Benhard                           | 48,91<br>(não calorimétrico)                        | 8,38  | (74)       |
| Christensen, Wrathall e Izatt     | $47,61 \pm 0,04$                                    | 8,030 | (75)       |
| Bates e Pinching                  | 47,60<br>(não calorimétrico)                        | 8,076 | (76)       |
| Volpe                             | $47,44 \pm 0,23$                                    | 8,094 | (77)       |

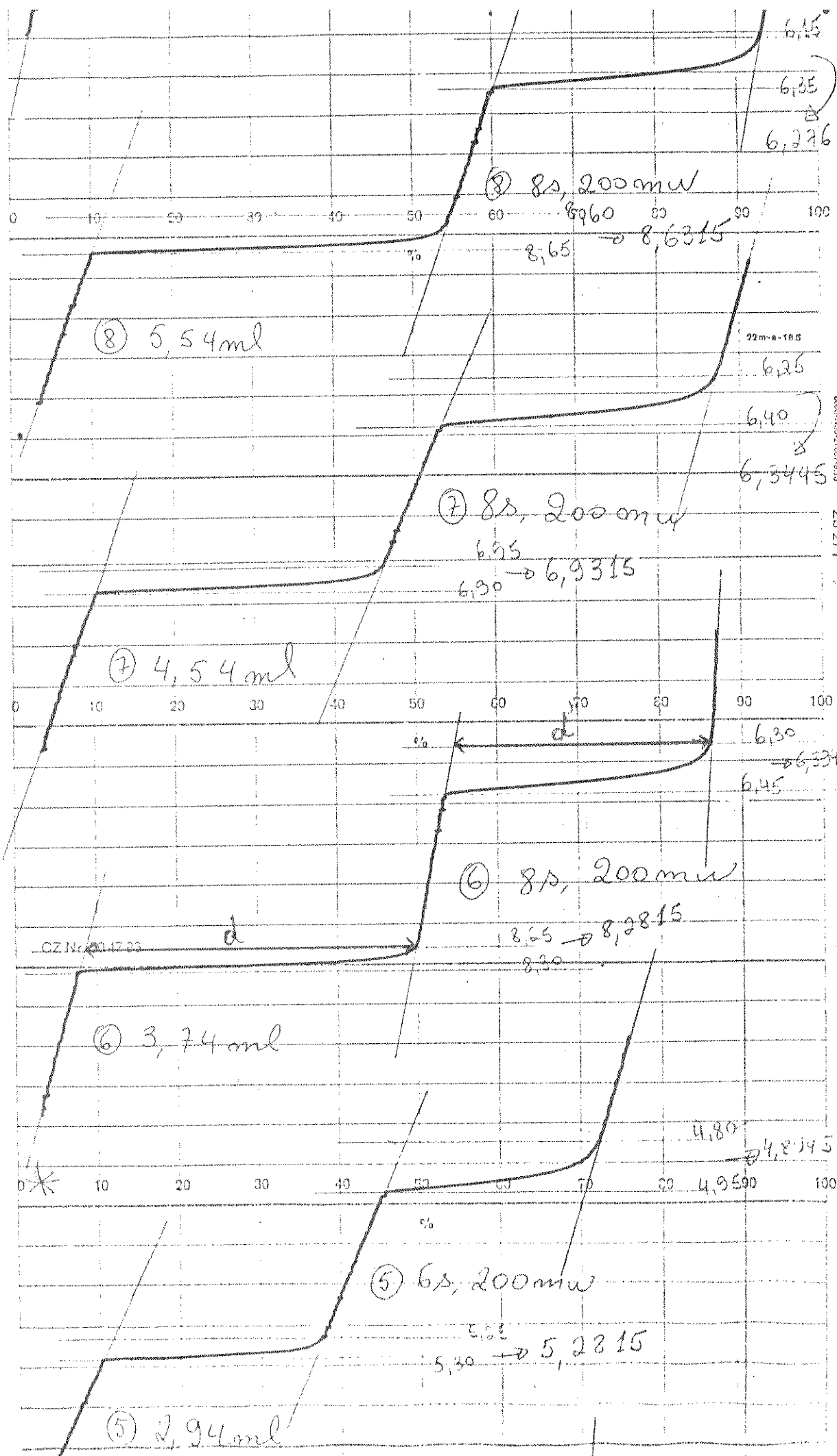


FIGURA 3. Temperatura (ou entalpia) em função do tempo.

método de Dickinson (65,79,80).

Passando-se uma corrente elétrica,  $i$ , em um intervalo de tempo,  $t$ , no resistor de calibração  $R$ , o calor dissipado na mesma (efeito Joule) será (77):

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

Isto corresponderá a uma variação de entalpia no sistema, praticamente igual a  $Q_{\text{obs}}$ . Observa-se um deslocamento  $d$  no registrador. Um deslocamento  $d$  na adição do titulante corresponderá então a variação de entalpia:

$$Q_{\text{obs}} = \frac{d}{dV} R i^2 t$$

Esta igualdade é válida para um calorímetro isoperibólico (como é o caso) e para um detector de zero (galvâmetro eletrônico de alta impedância -  $10^5 \Omega$ ) montado na ponte de Wheatstone.

Desta maneira, a escala do registrador fica "calibrada diretamente em entalpia".

Os dados destas titulações estão nas Tabelas 3 e 4. Da mesma maneira, foram feitas diluições, titulando o sal,  $\text{SbCl}_3$  e a DMF, em solução, com o solvente puro, 1,2-dicloroetano. Os resultados destas diluições estão nas Tabelas (5, 6 e 7). Cumpri-  
das estas três etapas, traçou-se um gráfico que está mostrado nas figuras (4), correspondendo a primeira relação estequiométrica e (5), a segunda, onde a curva A, corresponde a titulação, a curva B, a correção da diluição do  $\text{SbCl}_3$ , a curva C, a correção do titulante (DMF) e a curva D é a resultante, ou seja, a soma algébrica das curvas A, B e C.

Para a titulação de  $\text{SbCl}_3$  com DMA, foram usadas, para o primeiro equilíbrio, soluções  $0,92 \times 10^{-2}$  M do sal e 0,11 M do

ligante e para o segundo equilíbrio,  $1,09 \times 10^{-2}$  M de  $\text{SbCl}_3$  e 0,96 M de DMA.

TABELA 3. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\Sigma Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbCl}_3$   $1,28 \times 10^{-2}$  M com DMF 0,15 M em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $-Q_{\text{obs}}/\text{J}$ | $-\Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$ |
|---------------|----------------------------|-----------------------------------|
| 90,00         | 0                          | 0                                 |
| 90,25         | 0,44                       | 0,44                              |
| 90,54         | 0,88                       | 1,32                              |
| 90,78         | 0,66                       | 1,98                              |
| 91,29         | 1,50                       | 3,48                              |
| 91,85         | 1,29                       | 4,77                              |
| 92,65         | 2,07                       | 6,84                              |
| 93,45         | 1,75                       | 8,59                              |
| 94,45         | 2,20                       | 10,79                             |
| 95,46         | 1,86                       | 12,65                             |
| 96,67         | 2,13                       | 14,78                             |
| 98,17         | 2,09                       | 16,87                             |
| 100,00        | 1,76                       | 18,63                             |

Na titulação de  $\text{SbCl}_3$  com TMU, usou-se uma solução  $1,12 \times 10^{-2}$  M do tricloreto e 0,13 M do ligante, para a primeira razão molar. Para a segunda, foram usadas soluções  $1,34 \times 10^{-2}$  M e 1,20 M para titulado e titulante, respectivamente.

Além destas, foram feitas titulações entre  $\text{SbBr}_3$  e  $\text{SbI}_3$ , com os mesmos ligantes e no mesmo solvente. As Tabelas (8) e (9) e as Figuras (6) e (7), ilustram alguns resultados destas titulações. As demais tabelas e figuras, encontram-se no Apêndice.

TABELA 4. Valores de V,  $Q_{obs}$  e  $\Sigma Q_{obs}$  para a titulação de  $SbCl_3$   $1,30 \times 10^{-2} M$  com DMF 1,16 M em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | - $Q_{obs}/J$ | - $\Sigma Q_{obs}/J$ |
|--------|---------------|----------------------|
| 90,00  | 0             | 0                    |
| 90,12  | 1,09          | 1,09                 |
| 90,25  | 3,20          | 4,29                 |
| 90,36  | 2,79          | 7,08                 |
| 90,83  | 11,33         | 18,41                |
| 91,34  | 7,04          | 25,45                |
| 92,02  | 4,39          | 29,84                |
| 92,50  | 1,20          | 31,04                |
| 93,20  | 1,46          | 32,50                |
| 93,89  | 0,79          | 33,29                |
| 94,89  | 0,92          | 34,21                |
| 96,43  | 1,40          | 35,61                |
| 98,14  | 1,11          | 36,72                |
| 100,00 | 0,82          | 37,54                |

TABELA 5. Valores de V,  $Q_{obs}$  e  $\Sigma Q_{obs}$  para a diluição de  $SbCl_3$   $1,30 \times 10^{-2} M$  em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | + $Q_{obs}/J$ | + $\Sigma Q_{obs}/J$ |
|--------|---------------|----------------------|
| 90,00  | 0             | 0                    |
| 90,49  | 0,46          | 0,46                 |
| 91,14  | 0,53          | 0,99                 |
| 91,91  | 0,56          | 1,55                 |
| 92,70  | 0,56          | 2,11                 |
| 93,63  | 0,64          | 2,75                 |
| 94,84  | 0,68          | 3,43                 |
| 96,02  | 0,69          | 4,12                 |
| 97,29  | 0,73          | 4,85                 |
| 98,74  | 0,79          | 5,64                 |
| 100,00 | 0,74          | 6,38                 |

TABELA 6. Valores de V,  $Q_{obs}$  e  $\Sigma Q_{obs}$  para a diluição de DMF 0,15 M em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | + $Q_{obs}$ /J | + $\Sigma Q_{obs}$ /J |
|--------|----------------|-----------------------|
| 90,00  | 0              | 0                     |
| 90,63  | 0,28           | 0,28                  |
| 91,72  | 0,38           | 0,66                  |
| 93,15  | 0,36           | 1,02                  |
| 95,15  | 0,38           | 1,40                  |
| 97,44  | 0,38           | 1,78                  |
| 100,00 | 0,43           | 2,21                  |

TABELA 7. Valores de V,  $Q_{obs}$  e  $\Sigma Q_{obs}$  para a diluição de DMF 1,16 M em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | + $Q_{obs}$ | + $\Sigma Q_{obs}$ |
|--------|-------------|--------------------|
| 90,00  | 0           | 0                  |
| 90,54  | 0,19        | 0,19               |
| 91,12  | 0,11        | 0,30               |
| 92,08  | 0,25        | 0,55               |
| 93,29  | 0,41        | 0,96               |
| 94,65  | 0,44        | 1,40               |
| 96,25  | 0,50        | 1,90               |
| 97,70  | 0,47        | 2,37               |
| 98,81  | 0,45        | 2,82               |
| 100,00 | 0,45        | 3,27               |

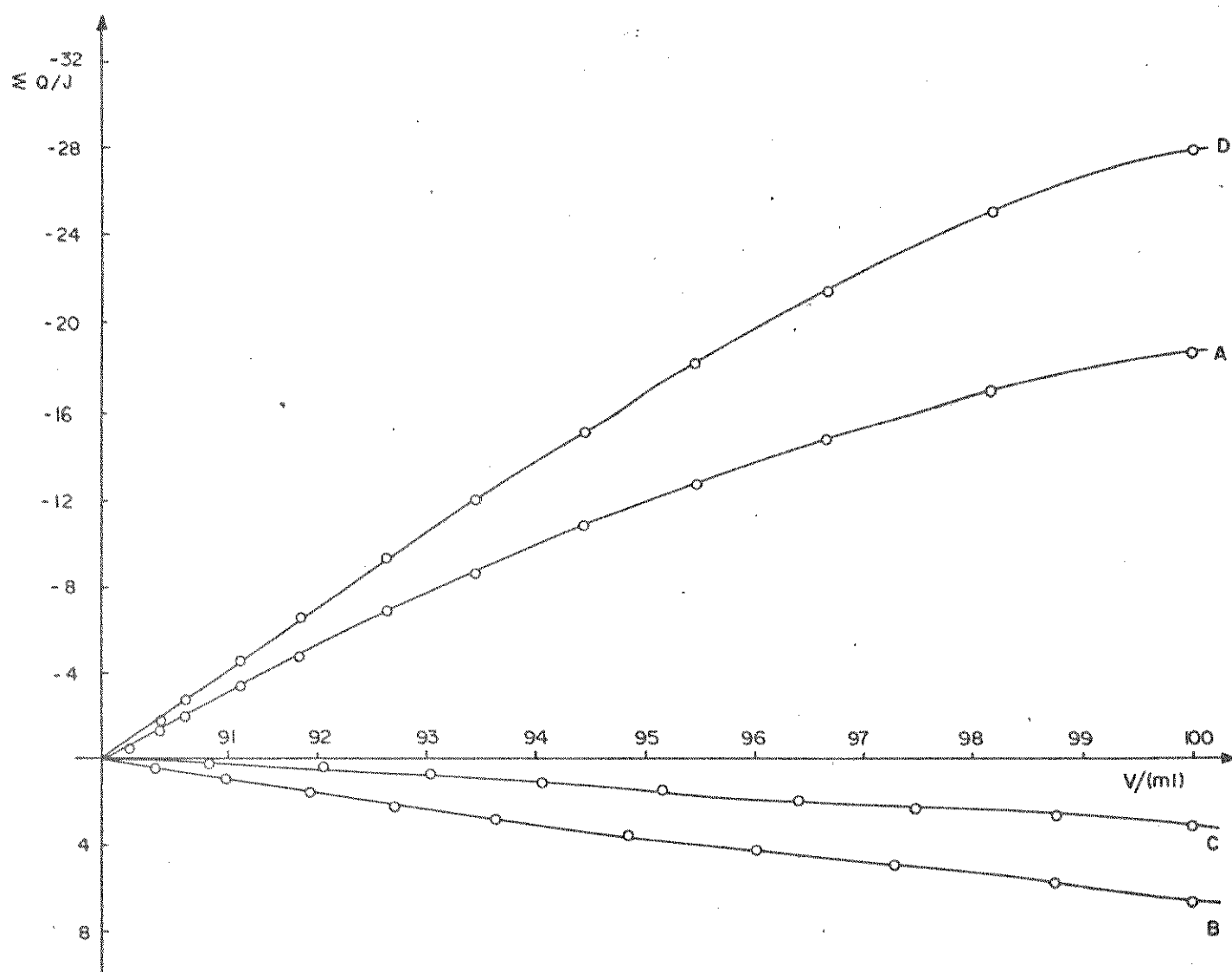


FIGURA 4. Titulação calorimétrica de  $SbCl_3$  ( $1,37 \times 10^{-2} M$ ) com DMF ( $1,43 \times 10^{-1} M$ ) em 1,2-dicloroetano.

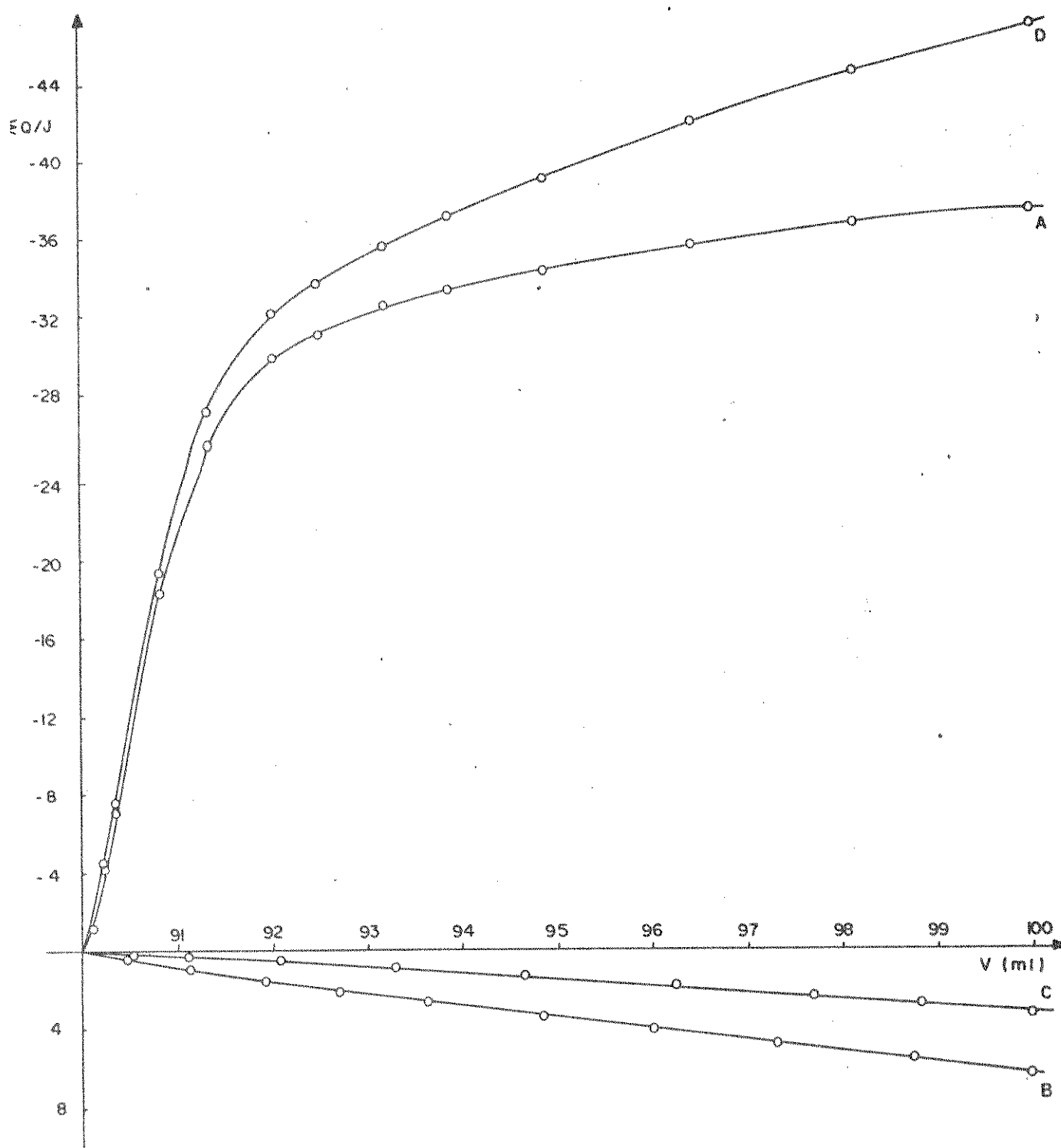


FIGURA 5. Titulação calorimétrica de  $\text{SbCl}_3$  ( $1,29 \times 10^{-2} \text{M}$ ) com DMF ( $1,12 \text{M}$ ) em 1,2-dicloroetano.

TABELA 8. Valores de V,  $Q_{obs}$  e  $\Sigma Q_{obs}$  para a titulação de  $SbBr_3$   $1,08 \times 10^{-2} M$  com DMA 0,97 M em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | - $Q_{obs}/J$ | - $\Sigma Q_{obs}/J$ |
|--------|---------------|----------------------|
| 90,00  | 0             | 0                    |
| 90,34  | 6,77          | 6,77                 |
| 90,44  | 2,01          | 8,78                 |
| 90,66  | 5,22          | 14,00                |
| 90,83  | 3,74          | 17,74                |
| 91,01  | 4,75          | 22,49                |
| 91,24  | 4,58          | 27,07                |
| 91,43  | 3,96          | 31,03                |
| 91,62  | 2,57          | 33,60                |
| 91,85  | 3,20          | 36,80                |
| 92,18  | 3,38          | 40,18                |
| 92,59  | 3,17          | 43,35                |
| 93,13  | 2,53          | 45,88                |
| 93,68  | 1,71          | 47,59                |
| 94,54  | 1,76          | 49,35                |
| 95,51  | 1,21          | 50,56                |
| 96,51  | 0,66          | 51,22                |
| 97,75  | 0,55          | 51,77                |
| 98,78  | 0,29          | 52,06                |
| 100,00 | 0,20          | 52,26                |

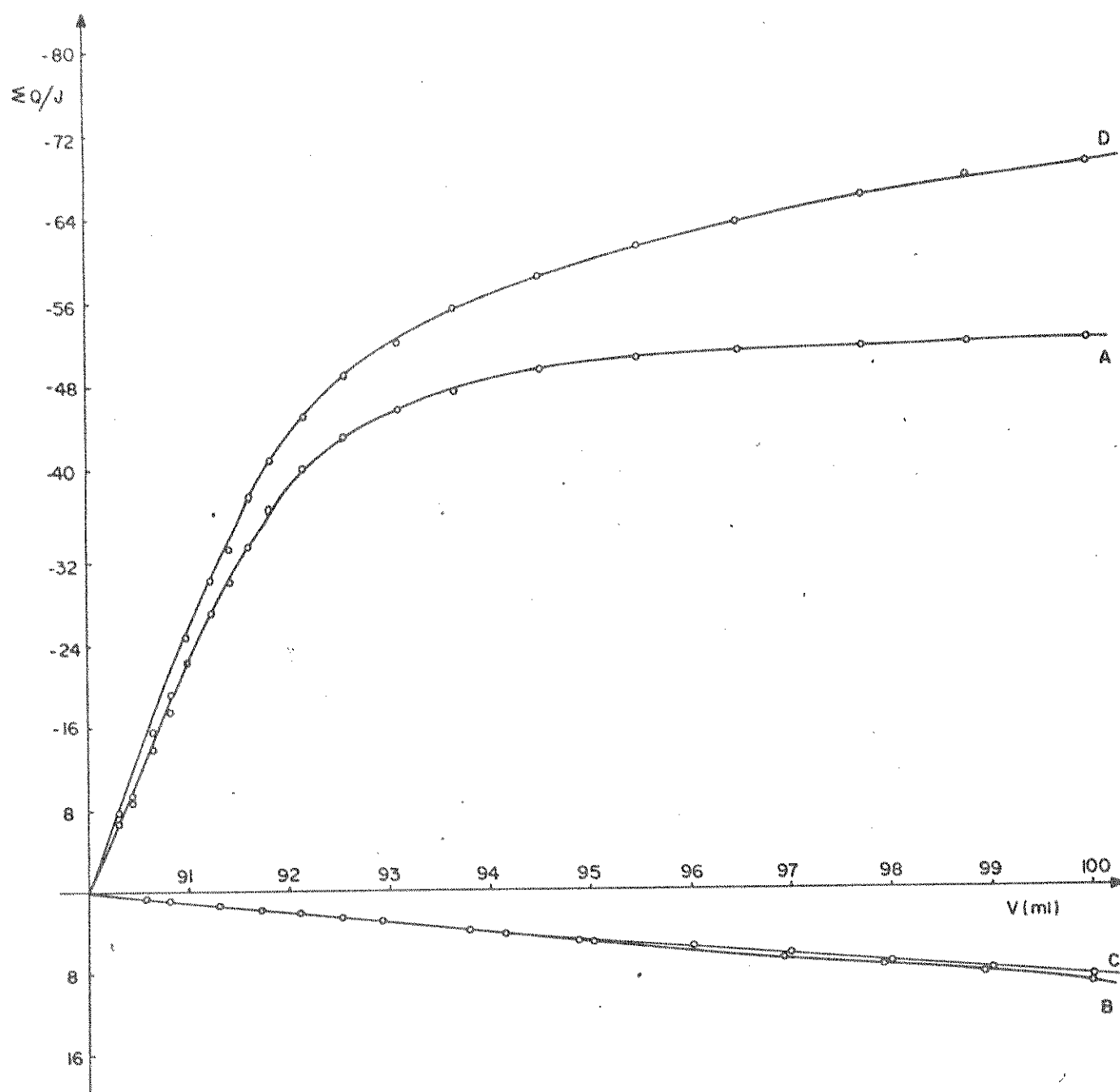


FIGURA 6. Titulação calorimétrica de  $SbBr_3$  ( $1,23 \times 10^{-2} M$ ) com DMA ( $0,97 M$ ) em 1,2-dicloroetano.

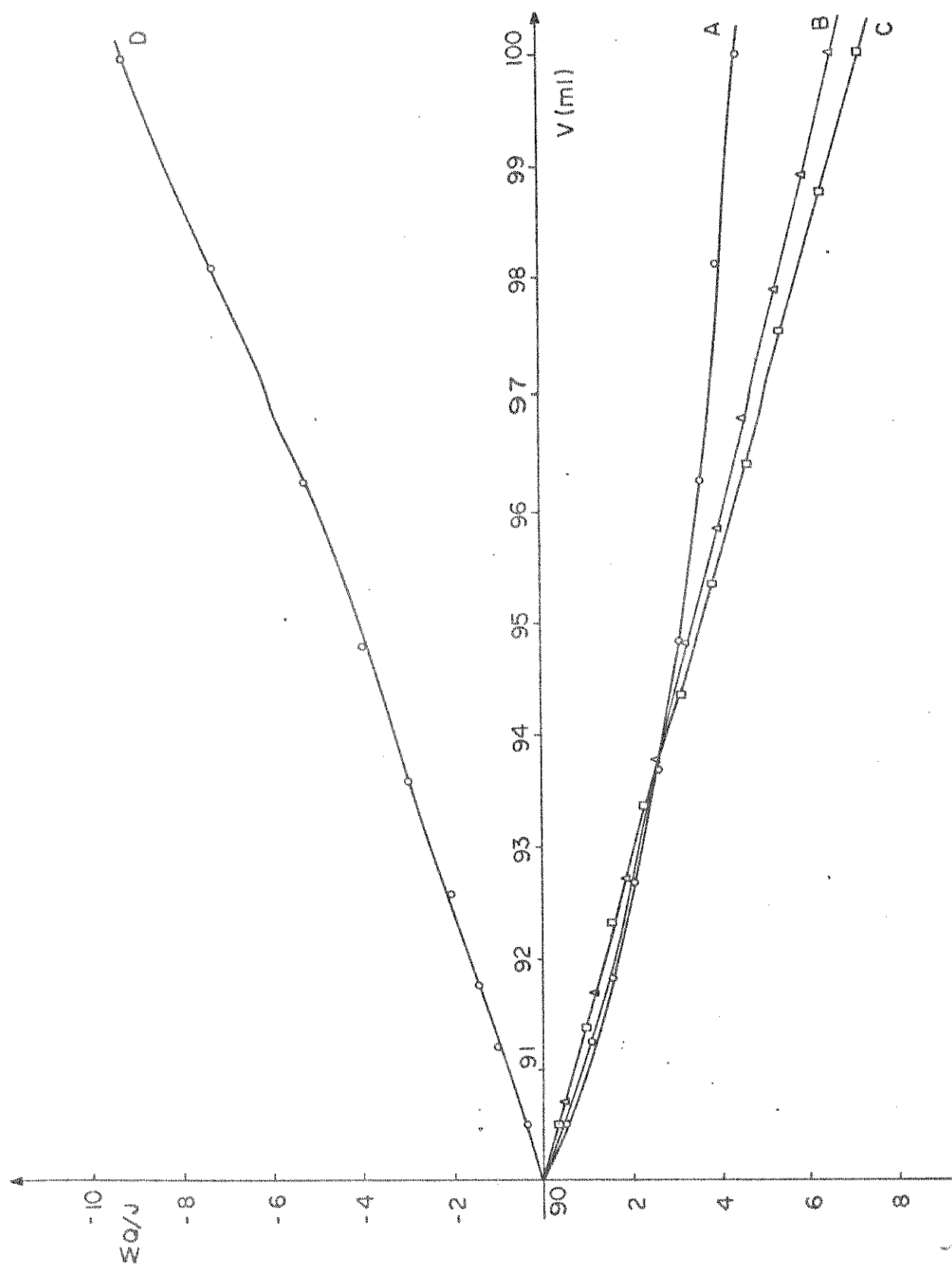


FIGURA 7. Titulação calorimétrica de  $\text{SbI}_3$  ( $1,73 \times 10^{-3} \text{M}$ ) com TMU ( $0,99 \times 10^{-1} \text{M}$ ) em 1,2-dicloroetano.

TABELA 9. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\Sigma Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbI}_3$   $1,81 \times 10^{-3}$  M com TMU  $0,99 \times 10^{-1}$  M em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $+ Q_{\text{obs}}/\text{J}$ | $+ \Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$ |
|---------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 90,00         | 0                           | 0                                  |
| 90,52         | 0,50                        | 0,50                               |
| 91,06         | 0,58                        | 1,08                               |
| 91,84         | 0,53                        | 1,61                               |
| 92,68         | 0,48                        | 2,09                               |
| 93,68         | 0,49                        | 2,58                               |
| 94,85         | 0,52                        | 3,10                               |
| 96,29         | 0,46                        | 3,56                               |
| 98,11         | 0,47                        | 4,03                               |
| 100,00        | 0,50                        | 4,53                               |

### 3. TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

Foram feitas titulações condutométricas entre os sais  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  e  $\text{SbI}_3$  com as amidas DMF, DMA e TMU, usando-se como solvente o 1,2-dicloroetano e mantendo-se a mesma relação entre o ligante e o sal, utilizada na titulação calorimétrica para o segundo equilíbrio, ou seja, razão molar ligante/sal de 10/1, como também, as concentrações dos sais e das amidas foram mantidas constantes e iguais as usadas para as mesmas condições indicadas acima.

As titulações foram feitas, usando-se um aparelho condutoscópio, modelo E 365 B, da Metrohm Herisau, cuja constante da célula tinha o valor de  $0,0875 \text{ cm}^{-1}$  e onde foi medida diretamente a condutividade ( $L$ ) específica com o volume do titulante adicionado. Os volumes utilizados, foram sempre de aproximadamente 10,0

ml do titulante para 90,0 ml do titulado, perfazendo no final um volume de 100,0 ml. Os resultados obtidos para algumas destas titulações estão nas tabelas (10, 11 e 12) e na figura 8.

Para o cálculo da condutância molar, utilizou-se a expressão:

$$\Omega_M = 1000 \times \frac{1}{R} \times K_{\text{cela}} \times \frac{1}{c} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

onde:  $\frac{1}{R}$  = condutividade específica

$K$  = constante da cela

$c$  = concentração molar do soluto

TABELA 10. Valores de V, 1/R e  $\Lambda_M$  para a titulação condutométrica de  $\text{SbI}_3$   $3,03 \times 10^{-3} \text{ M}$  com TMU 0,28 M em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | $1/R \times 10^{-4} / \text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M / \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 90,00  | 0,003                                  | 0,008                                                                 |
| 90,06  | 0,03                                   | 0,10                                                                  |
| 90,12  | 0,13                                   | 0,38                                                                  |
| 90,22  | 0,28                                   | 0,81                                                                  |
| 90,32  | 0,43                                   | 1,25                                                                  |
| 90,42  | 0,56                                   | 1,62                                                                  |
| 90,54  | 0,30                                   | 2,04                                                                  |
| 90,70  | 0,87                                   | 2,53                                                                  |
| 91,00  | 1,25                                   | 3,65                                                                  |
| 91,34  | 1,50                                   | 4,39                                                                  |
| 91,75  | 1,78                                   | 5,24                                                                  |
| 92,00  | 1,90                                   | 5,62                                                                  |
| 92,50  | 2,15                                   | 6,38                                                                  |
| 93,00  | 2,35                                   | 7,02                                                                  |
| 93,75  | 2,60                                   | 7,82                                                                  |
| 95,00  | 2,90                                   | 8,84                                                                  |
| 96,31  | 3,00                                   | 9,28                                                                  |
| 97,60  | 3,20                                   | 10,04                                                                 |
| 99,00  | 3,30                                   | 10,50                                                                 |
| 100,00 | 3,40                                   | 10,90                                                                 |

TABELA 11. Valores de V, 1/R e  $\Lambda_M$  para titulação  
condutométrica de  $\text{SbBr}_3$   $1,31 \times 10^{-2} \text{M}$  com  
TMU 0,99M em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | $1/R \times 10^{-4} / \text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M / \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 90,00  | 0,09                                   | 0,06                                                                  |
| 90,41  | 2,75                                   | 1,84                                                                  |
| 90,62  | 3,70                                   | 1,30                                                                  |
| 90,81  | 4,80                                   | 3,24                                                                  |
| 91,03  | 5,90                                   | 3,99                                                                  |
| 91,25  | 6,80                                   | 4,61                                                                  |
| 91,47  | 7,60                                   | 5,16                                                                  |
| 91,66  | 8,10                                   | 5,51                                                                  |
| 91,87  | 8,60                                   | 5,87                                                                  |
| 92,41  | 9,70                                   | 6,65                                                                  |
| 92,83  | 10,50                                  | 7,23                                                                  |
| 93,23  | 11,00                                  | 7,61                                                                  |
| 93,71  | 11,50                                  | 8,00                                                                  |
| 94,27  | 11,80                                  | 8,25                                                                  |
| 94,95  | 12,20                                  | 8,60                                                                  |
| 96,03  | 12,50                                  | 8,91                                                                  |
| 97,84  | 12,80                                  | 9,30                                                                  |
| 99,76  | 13,00                                  | 9,62                                                                  |
| 100,00 | 13,10                                  | 9,72                                                                  |

TABELA 12. Valores de V, 1/R e  $\Lambda_M$  para titulação  
condutométrica de  $\text{SbCl}_3$   $1,42 \times 10^{-2} \text{M}$  com  
TMU  $0,99 \text{M}$  em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | $1/R \times 10^{-4} / \text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M / \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 90,00  | 0,014                                  | 0,008                                                                 |
| 90,10  | 0,213                                  | 0,131                                                                 |
| 90,15  | 0,370                                  | 0,229                                                                 |
| 90,21  | 0,515                                  | 0,318                                                                 |
| 90,26  | 0,670                                  | 0,414                                                                 |
| 90,28  | 0,725                                  | 0,448                                                                 |
| 90,31  | 0,790                                  | 0,489                                                                 |
| 90,36  | 0,915                                  | 0,566                                                                 |
| 90,41  | 1,130                                  | 0,699                                                                 |
| 90,47  | 1,330                                  | 0,824                                                                 |
| 90,55  | 1,530                                  | 0,948                                                                 |
| 90,64  | 1,750                                  | 1,086                                                                 |
| 90,74  | 2,050                                  | 1,274                                                                 |
| 90,84  | 2,300                                  | 1,430                                                                 |
| 90,94  | 2,570                                  | 1,600                                                                 |
| 91,09  | 3,000                                  | 1,870                                                                 |
| 91,31  | 3,450                                  | 2,158                                                                 |
| 91,77  | 4,250                                  | 2,67                                                                  |
| 92,11  | 4,650                                  | 2,93                                                                  |
| 92,67  | 5,150                                  | 3,29                                                                  |
| 93,41  | 5,600                                  | 3,58                                                                  |
| 94,24  | 6,000                                  | 3,87                                                                  |
| 95,03  | 6,150                                  | 4,00                                                                  |
| 96,04  | 6,40                                   | 4,21                                                                  |
| 97,18  | 6,55                                   | 4,36                                                                  |
| 98,27  | 6,65                                   | 4,47                                                                  |
| 99,03  | 6,73                                   | 4,57                                                                  |
| 100,00 | 6,75                                   | 4,62                                                                  |

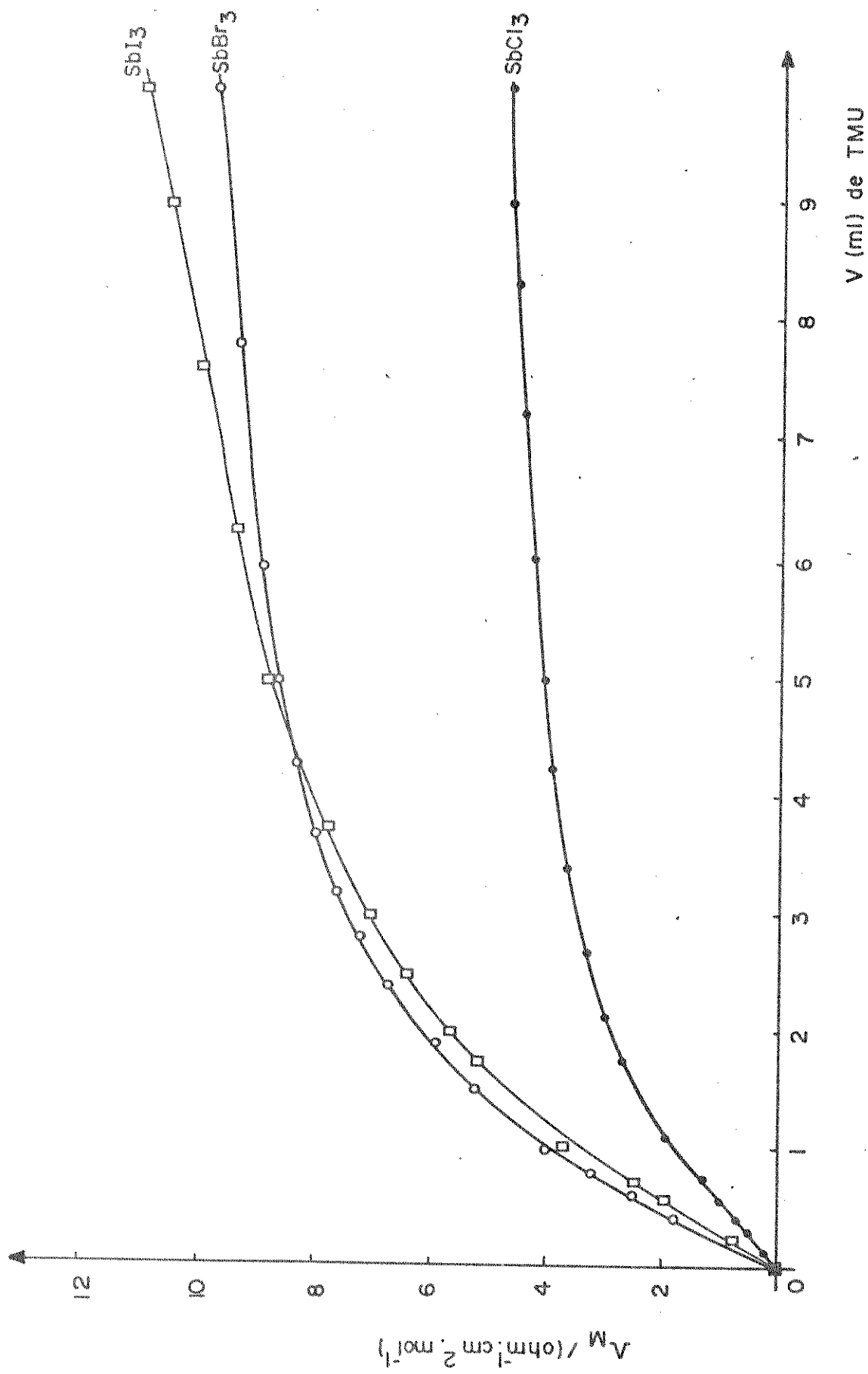


FIGURA 8. Titulação condutométrica de  $\text{SbX}_3$  com TMU em 1,2-dicloroetano  $\text{SbCl}_3$  ( $1,42 \times 10^{-2} \text{M}$ );  $\text{SbBr}_3$  ( $1,31 \times 10^{-2} \text{M}$ ) e  $\text{SbI}_3$  ( $3,03 \times 10^{-3} \text{M}$ ).

ml do titulante para 90,0 ml do titulado, perfazendo no final um volume de 100,0 ml. Os resultados obtidos para algumas destas titulações estão nas tabelas (10, 11 e 12) e na figura 8.

Para o cálculo da condutância molar, utilizou-se a expressão:

$$\Omega_M = 1000 \times \frac{1}{R} \times K_{\text{cela}} \times \frac{1}{c} (\Omega^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1})$$

onde:  $\frac{1}{R}$  = condutividade específica

$K$  = constante da cela

$c$  = concentração molar do soluto

TABELA 10. Valores de  $V$ ,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para a titulação condutométrica de  $\text{SbI}_3$   $3,03 \times 10^{-3} \text{ M}$  com TMU  $0,28 \text{ M}$  em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $1/R \times 10^{-4}/\text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M/\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 90,00         | 0,003                                | 0,008                                                               |
| 90,06         | 0,03                                 | 0,10                                                                |
| 90,12         | 0,13                                 | 0,38                                                                |
| 90,22         | 0,28                                 | 0,81                                                                |
| 90,32         | 0,43                                 | 1,25                                                                |
| 90,42         | 0,56                                 | 1,62                                                                |
| 90,54         | 0,30                                 | 2,04                                                                |
| 90,70         | 0,87                                 | 2,53                                                                |
| 91,00         | 1,25                                 | 3,65                                                                |
| 91,34         | 1,50                                 | 4,39                                                                |
| 91,75         | 1,78                                 | 5,24                                                                |
| 92,00         | 1,90                                 | 5,62                                                                |
| 92,50         | 2,15                                 | 6,38                                                                |
| 93,00         | 2,35                                 | 7,02                                                                |
| 93,75         | 2,60                                 | 7,82                                                                |
| 95,00         | 2,90                                 | 8,84                                                                |
| 96,31         | 3,00                                 | 9,28                                                                |
| 97,60         | 3,20                                 | 10,04                                                               |
| 99,00         | 3,30                                 | 10,50                                                               |
| 100,00        | 3,40                                 | 10,90                                                               |

TABELA 11. Valores de V,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para titulação condutométrica de  $\text{SbBr}_3$   $1,31 \times 10^{-2} \text{M}$  com TMU  $0,99 \text{M}$  em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | $1/R \times 10^{-4} / \text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M / \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 90,00  | 0,09                                   | 0,06                                                                  |
| 90,41  | 2,75                                   | 1,84                                                                  |
| 90,62  | 3,70                                   | 1,30                                                                  |
| 90,81  | 4,80                                   | 3,24                                                                  |
| 91,03  | 5,90                                   | 3,99                                                                  |
| 91,25  | 6,80                                   | 4,61                                                                  |
| 91,47  | 7,60                                   | 5,16                                                                  |
| 91,66  | 8,10                                   | 5,51                                                                  |
| 91,87  | 8,60                                   | 5,87                                                                  |
| 92,41  | 9,70                                   | 6,65                                                                  |
| 92,83  | 10,50                                  | 7,23                                                                  |
| 93,23  | 11,00                                  | 7,61                                                                  |
| 93,71  | 11,50                                  | 8,00                                                                  |
| 94,27  | 11,80                                  | 8,25                                                                  |
| 94,95  | 12,20                                  | 8,60                                                                  |
| 96,03  | 12,50                                  | 8,91                                                                  |
| 97,84  | 12,80                                  | 9,30                                                                  |
| 99,76  | 13,00                                  | 9,62                                                                  |
| 100,00 | 13,10                                  | 9,72                                                                  |

TABELA 12. Valores de V,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para titulação  
condutométrica de  $\text{SbCl}_3$   $1,42 \times 10^{-2} \text{M}$  com  
TMU  $0,99 \text{M}$  em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | $1/R \times 10^{-4} / \text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M / \text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------|----------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------|
| 90,00  | 0,014                                  | 0,008                                                                 |
| 90,10  | 0,213                                  | 0,131                                                                 |
| 90,15  | 0,370                                  | 0,229                                                                 |
| 90,21  | 0,515                                  | 0,318                                                                 |
| 90,26  | 0,670                                  | 0,414                                                                 |
| 90,28  | 0,725                                  | 0,448                                                                 |
| 90,31  | 0,790                                  | 0,489                                                                 |
| 90,36  | 0,915                                  | 0,566                                                                 |
| 90,41  | 1,130                                  | 0,699                                                                 |
| 90,47  | 1,330                                  | 0,824                                                                 |
| 90,55  | 1,530                                  | 0,948                                                                 |
| 90,64  | 1,750                                  | 1,086                                                                 |
| 90,74  | 2,050                                  | 1,274                                                                 |
| 90,84  | 2,300                                  | 1,430                                                                 |
| 90,94  | 2,570                                  | 1,600                                                                 |
| 91,09  | 3,000                                  | 1,870                                                                 |
| 91,31  | 3,450                                  | 2,158                                                                 |
| 91,77  | 4,250                                  | 2,67                                                                  |
| 92,11  | 4,650                                  | 2,93                                                                  |
| 92,67  | 5,150                                  | 3,29                                                                  |
| 93,41  | 5,600                                  | 3,58                                                                  |
| 94,24  | 6,000                                  | 3,87                                                                  |
| 95,03  | 6,150                                  | 4,00                                                                  |
| 96,04  | 6,40                                   | 4,21                                                                  |
| 97,18  | 6,55                                   | 4,36                                                                  |
| 98,27  | 6,65                                   | 4,47                                                                  |
| 99,03  | 6,73                                   | 4,57                                                                  |
| 100,00 | 6,75                                   | 4,62                                                                  |

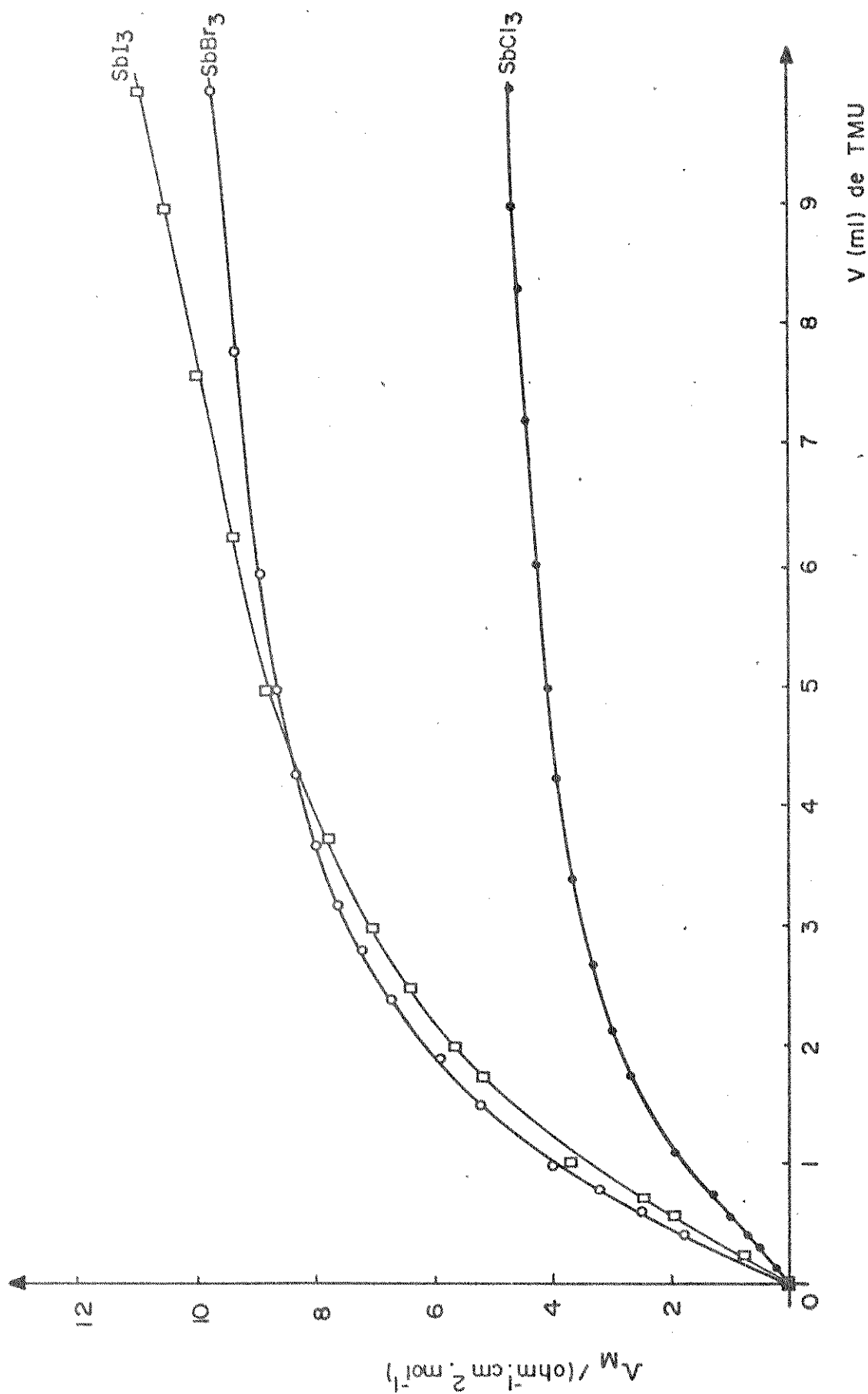


FIGURA 8. Titulação condutométrica de  $SbX_3$  com TMU em 1,2-dicloroetano  $SbCl_3$  ( $1,42 \times 10^{-2}M$ );  $SbBr_3$  ( $1,31 \times 10^{-2}M$ ) e  $SbI_3$  ( $3,03 \times 10^{-3}M$ ).

## 4. CÁLCULOS

### 4.1. MÉTODO GRÁFICO

Pode-se obter o valor de  $\Delta H$ , de uma reação típica do tipo  $A + B \rightleftharpoons AB$ , pelo método gráfico, a partir da curva de titulação  $\Sigma Q_{\text{obs}}$  vs  $V$ , pelo método das tangentes (81). Supondo-se que  $K \rightarrow \infty$ , a quantidade de  $AB$  formada será praticamente igual a de  $B$  adicionada.

$$\Delta H = \frac{Q_{\text{obs}}}{n_{AB}} \approx \frac{Q_{\text{obs}}}{n_B}$$

No início da titulação, tem-se uma situação semelhante a esta, mesmo para valores pequenos de  $K$ , pois para uma pequena quantidade de  $B$  adicionada, há um grande excesso de  $A$ , logo, praticamente todo  $B$  transforma-se em  $AB$ .

Considerando-se a curva de titulação da figura (9), a tangente à curva em  $V=0$  será:

$$\frac{dQ}{dV} = |AB| \quad \Delta H = |B| \quad \Delta H$$

$$\Delta H = \frac{dQ}{dV} \frac{1}{|B|}$$

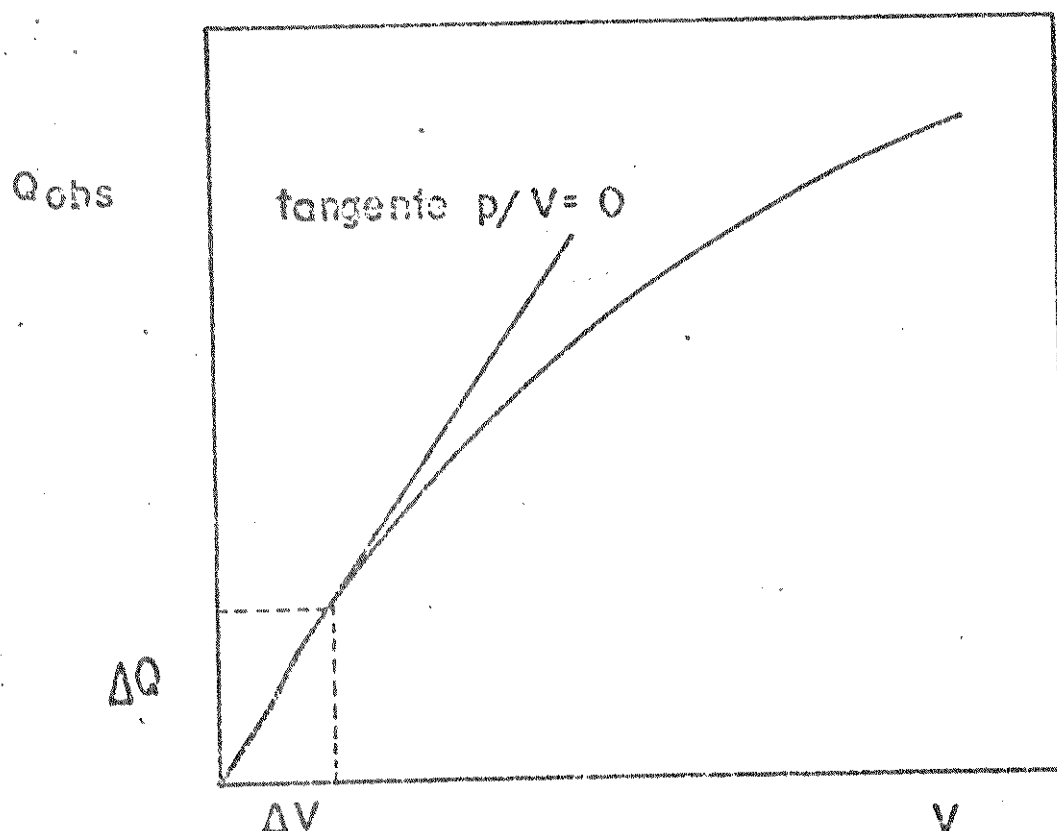


FIGURA 9. Método das tangentes.

#### 4.2. CÁLCULO NUMÉRICO

Os valores obtidos pelo método das tangentes não tem uma precisão correspondente aos dados experimentais, eles apenas dão um valor aproximado do  $\Delta H$ . Por isso é necessário utilizar-se de cálculos mais precisos. Para este caso, o procedimento consistiu em ajustar uma curva de titulação calculada ( $\Sigma Q \times V$ ) com a curva de Titulação experimental por meio de um método de mínimas quadradas (77).

Este método consiste em se calcular uma função  $Q_{cal}=f(|aduto|, V, K_1, \Delta H_1)$  tal que a função erro  $U = f(K_1, \Delta H_1)$ , definida como:

$$U(K_1, \Delta H_1) = \sum_{i=1}^{NV} (Q_{obs} - Q_{cal}) \quad \text{equação 1}$$

seja mínima. Onde  $Q_{obs}$  e  $Q_{cal}$  são os calores observados e calcula-

dos, respectivamente e NV é o número de pontos experimentais. Desta condição de mínimo  $\Delta H_1$  passa a ser uma variável dependente, podendo ser calculada a partir das outras variáveis, ou seja:

$$Q_{cal} = |aduto|_{(i)} \cdot V_{(i)} \cdot \Delta H_1$$

Substituindo na equação (1), tem-se:

$$U = \sum_{i=1}^{NV} (Q_{obs}^2_{(i)} - 2Q_{obs}_{(i)} \cdot \Delta H_1 \cdot V_{(i)} \cdot |aduto|_{(i)} + \Delta H_1^2 \cdot V_{(i)}^2 |aduto|^2_{(i)})$$

equação 2

onde o índice  $i$  refere-se ao  $i^{\text{ésimo}}$  ponto experimental.

$$\text{Como } \frac{\partial U(K_1, \Delta H_1)}{\partial \Delta H_1} = 0, \text{ tem-se:}$$

$$\Delta H_1 = \frac{\sum_{i=1}^{NV} Q_{obs}_{(i)}}{\sum_{i=1}^{NV} V_{(i)} |aduto|_{(i)}}$$

equação 3

Um completo e preciso cálculo dos valores de  $\Delta H$  e  $K$ , envolve cinco etapas (82):

- 1) Admite-se valores iniciais da constante de equilíbrio
- 2) O cálculo da concentração de cada espécie química no vaso de reação, a cada ponto dado, usando o valor de  $K$  assumido.
- 3) O cálculo dos mínimos quadrados através da expressão  $\partial U(K, \Delta H) / \partial H$  dos valores de  $\Delta H$  correspondente para os valores de  $K$  assumidos.
- 4) O cálculo dos valores de  $U(K, \Delta H)$
- 5) A seleção de outros valores para a constante de equilíbrio e reiteração das etapas (2), (3) e (4) até que o valor mínimo de  $U(K, \Delta H)$ , seja alcançado.

Como para cada sistema estudado, foram feitas duas titulações, usou-se (77) dois programas, em linguagem FORTRAN IV, para o cálculo no computador DIGITAL - PDP-10 do Centro de Computação da UNICAMP. O primeiro programa permite o cálculo de  $K_1$  e  $\Delta H_1$ , através de um ajuste de curva dos dados obtidos na primeira titulação. O segundo programa permite o ajuste da curva da segunda titulação, considerando agora a formação do segundo equilíbrio. Para este caso, utiliza-se os valores de  $K_1$  e  $\Delta H_1$  encontrados no primeiro equilíbrio.

# IV. RESULTADOS

## 4.1. TITULAÇÃO CALORIMÉTRICA

Os valores de  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\Delta H_1^\ominus$  e  $\Delta H_2^\ominus$ , a pressão de 101 325 Kpa (-1 atm) é (298,15  $\pm$  0,05) K, obtidos pelo cálculo no computador, estão na Tabela 13.

TABELA 13. Dados termodinâmicos para a adição sucessiva de duas moléculas de base para  $SbX_3$  em solução de 1,2-dicloroetano a 298 K ( $\Delta H^\ominus$  em kJ.mol<sup>-1</sup>, K em l.mol<sup>-1</sup>).

| Haletos           | Base | $K_1$                          | $-\Delta H_1^\ominus$ | $K_2$                          | $-\Delta H_2^\ominus$ |
|-------------------|------|--------------------------------|-----------------------|--------------------------------|-----------------------|
| SbCl <sub>3</sub> | DMF  | 1160 $\pm$ 1                   | 26,8 $\pm$ 0,1        | 216 $\pm$ 1                    | 28,9 $\pm$ 0,1        |
|                   | DMA  | 460 $\pm$ 1                    | 36,4 $\pm$ 0,1        | 1956 $\pm$ 1                   | 31,7 $\pm$ 0,1        |
|                   | TMU  | 79 $\pm$ 1                     | 58,7 $\pm$ 0,1        | 25 $\pm$ 1                     | 38,0 $\pm$ 0,1        |
| SbBr <sub>3</sub> | DMF  | 473 $\pm$ 1                    | 28,9 $\pm$ 0,2        | 4228 $\pm$ 2                   | 21,1 $\pm$ 0,2        |
|                   | DMA  | (9,0x10 <sup>7</sup> ) $\pm$ 4 | 39,4 $\pm$ 0,2        | 100 $\pm$ 2                    | 29,2 $\pm$ 0,2        |
|                   | TMU  | 800 $\pm$ 1                    | 42,8 $\pm$ 0,2        | 1375 $\pm$ 2                   | 44,3 $\pm$ 0,2        |
| SbI <sub>3</sub>  | DMF  | (3,2x10 <sup>5</sup> ) $\pm$ 2 | 27,9 $\pm$ 0,2        | (1,1x10 <sup>6</sup> ) $\pm$ 2 | 17,6 $\pm$ 0,2        |
|                   | DMA  | (1,4x10 <sup>7</sup> ) $\pm$ 2 | 28,6 $\pm$ 0,2        | (1,7x10 <sup>4</sup> ) $\pm$ 2 | 19,7 $\pm$ 0,2        |
|                   | TMU  | 6,0x10 <sup>5</sup> $\pm$ 2    | 33,5 $\pm$ 0,2        | (9,8 10 <sup>5</sup> ) $\pm$ 2 | 21,2 $\pm$ 0,2        |

Como trabalhou-se em pressão e temperatura padrão, nos cálculos de  $\Delta H$  e K, calculou-se os valores da energia livre padrão ( $\Delta G^\ominus$ ) e da variação de entropia padrão ( $\Delta S^\ominus$ ), através do uso direto das equações:

$$\Delta G^\ominus = - R T \ln K^\ominus \quad e$$

$$\Delta S^\ominus = \frac{\Delta H^\ominus - \Delta G^\ominus}{T} .$$

Os resultados referentes a estes cálculos, estão na Tabela 14. Os valores de  $K_1$  e  $K_2$  são colocados também, para facilitar a comparação:

TABELA 14. Funções  $K_1^0$ ,  $K_2^0$ ,  $\Delta G_1^0$ ,  $\Delta G_2^0$ ,  $\Delta S_1^0$  e  $\Delta S_2^0$  a 298 K (K em  $\text{L.mol}^{-1}$ ,  $\Delta G$  em  $\text{kJ.mol}^{-1}$  e  $\Delta S$  em  $\text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ ).

| Haleta          | Base | $K_1^0$           | $K_2^0$           | $-\Delta G_1^0$ | $-\Delta G_2^0$ | $-\Delta S_1^0$ | $-\Delta S_2^0$ |
|-----------------|------|-------------------|-------------------|-----------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $\text{SbCl}_3$ | DMF  | 1160              | 216               | 17,5            | 13,3            | 149             | 141             |
|                 | DMA  | 460               | 1956              | 15,2            | 18,8            | 173             | 170             |
|                 | TMU  | 79                | 25                | 10,8            | 8,0             | 233             | 154             |
| $\text{SbBr}_3$ | DMF  | 473               | 4228              | 15,3            | 20,7            | 148             | 140             |
|                 | DMA  | $9,0 \times 10^7$ | 100               | 45,4            | 11,4            | 285             | 136             |
|                 | TMU  | 800               | 1375              | 16,6            | 17,9            | 199             | 209             |
| $\text{SbI}_3$  | DMF  | $3,2 \times 10^5$ | $1,1 \times 10^6$ | 31,4            | 34,5            | 199             | 174             |
|                 | DMA  | $1,4 \times 10^7$ | $1,7 \times 10^4$ | 40,8            | 24,2            | 233             | 147             |
|                 | TMU  | $6,0 \times 10^5$ | $9,8 \times 10^5$ | 33,0            | 34,2            | 223             | 186             |

## 4.2. TITULAÇÃO CONDUTOMÉTRICA

Os valores das condutividades molares encontrados para o  $\text{SbCl}_3$  com as amidas variaram de 1,0 a  $6,1 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ , os referentes ao  $\text{SbBr}_3$  encontram-se no intervalo de 2,2 a  $12,6 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$  e os relacionados com o  $\text{SbI}_3$  estão entre 3,2 e  $12,3 \text{ ohm}^{-1}.\text{cm}^2.\text{mol}^{-1}$ . Verificando-se os menores valores quando a base foi a DMF e os maiores para a DMA. Estes valores podem ser constados, observando-se os dados encontrados nas tabelas referentes a titulação condutométrica do haleta com a respectiva base. Para ilustração, vê-se a seguir na Figura 10, o gráfico referente às titulações condutométricas de  $\text{SbX}_3$  com a DMF e nas Tabelas 15, 16 e 17 os resultados das respectivas titulações.

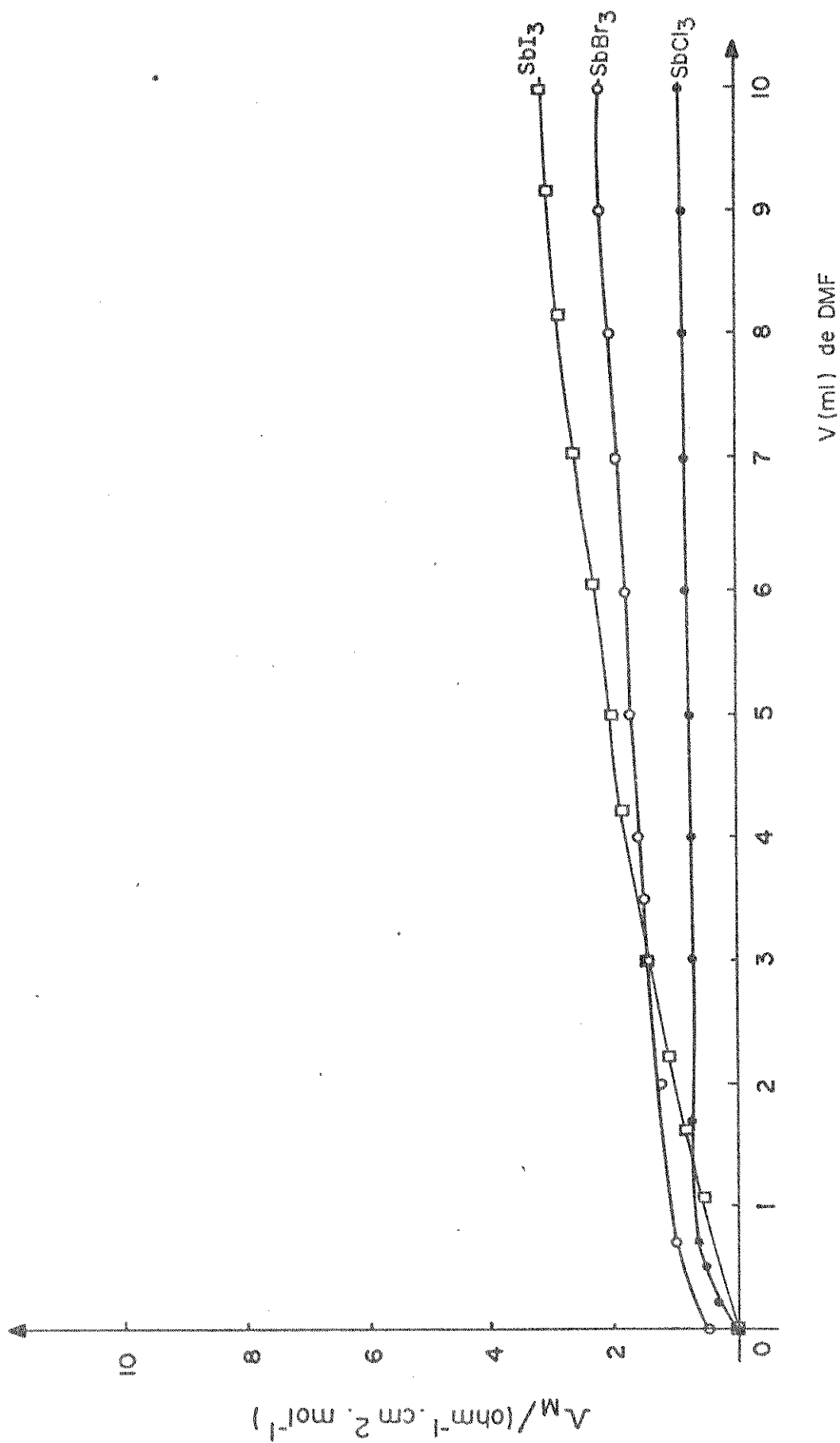


FIGURA 10. Titulação condutométrica de  $\text{SbX}_3$  com DMF em 1,2-dicloroetano.  $\text{SbCl}_3$  ( $1,46 \times 10^{-2} \text{ M}$ );  $\text{SbBr}_3$  ( $1,20 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) e  $\text{SbI}_3$  ( $4,20 \times 10^{-3} \text{ M}$ ).

TABELA 15. Valores de  $V$ ,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para a titulação condutométrica de  $\text{SbCl}_3$   $1,46 \times 10^{-2} \text{M}$  com DMF  $0,22 \text{M}$  em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $1/R \times 10^{-4}/\text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M/\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 90,00         | 0,007                                | 0,004                                                               |
| 90,11         | 0,24                                 | 0,144                                                               |
| 90,21         | 0,49                                 | 0,294                                                               |
| 90,30         | 0,63                                 | 0,379                                                               |
| 90,50         | 0,83                                 | 0,500                                                               |
| 90,70         | 0,92                                 | 0,556                                                               |
| 91,21         | 1,07                                 | 0,650                                                               |
| 91,70         | 1,12                                 | 0,684                                                               |
| 92,50         | 1,15                                 | 0,708                                                               |
| 93,00         | 1,16                                 | 0,718                                                               |
| 94,00         | 1,18                                 | 0,739                                                               |
| 95,00         | 1,20                                 | 0,759                                                               |
| 96,00         | 1,22                                 | 0,780                                                               |
| 97,00         | 1,25                                 | 0,807                                                               |
| 98,00         | 1,27                                 | 0,829                                                               |
| 99,00         | 1,30                                 | 0,857                                                               |
| 100,00        | 1,32                                 | 0,879                                                               |

TABELA 16. Valores de  $V$ ,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para a titulação condutométrica de  $\text{SbBr}_3$   $1,20 \times 10^{-2}\text{M}$  com DMF  $0,22\text{M}$  em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $1/R \times 10^{-4}/\text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M/\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 90,00         | 0,65                                 | 0,474                                                               |
| 90,12         | 1,23                                 | 0,898                                                               |
| 90,32         | 1,35                                 | 0,988                                                               |
| 90,71         | 1,40                                 | 1,029                                                               |
| 91,37         | 1,50                                 | 1,110                                                               |
| 92,00         | 1,65                                 | 1,230                                                               |
| 92,51         | 1,75                                 | 1,312                                                               |
| 93,00         | 1,88                                 | 1,417                                                               |
| 93,50         | 1,98                                 | 1,500                                                               |
| 94,00         | 2,05                                 | 1,560                                                               |
| 95,00         | 2,20                                 | 1,693                                                               |
| 96,00         | 2,35                                 | 1,828                                                               |
| 97,00         | 2,45                                 | 1,926                                                               |
| 98,00         | 2,60                                 | 2,064                                                               |
| 99,00         | 2,70                                 | 2,165                                                               |
| 100,00        | 2,77                                 | 2,244                                                               |

TABELA 17. Valores de V,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para a titulação condutométrica de  $SbI_3$   $4,20 \times 10^{-3} M$  com DMF  $0,22 M$  em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | $1/R \times 10^{-5}/\text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M/\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 90,00  | 0,34                                 | 0,07                                                                |
| 90,07  | 0,49                                 | 0,10                                                                |
| 90,10  | 0,55                                 | 0,12                                                                |
| 90,15  | 0,70                                 | 0,15                                                                |
| 90,21  | 0,91                                 | 0,19                                                                |
| 90,34  | 1,25                                 | 0,26                                                                |
| 90,44  | 1,45                                 | 0,31                                                                |
| 90,54  | 1,70                                 | 0,36                                                                |
| 90,66  | 1,95                                 | 0,41                                                                |
| 90,81  | 2,25                                 | 0,47                                                                |
| 91,06  | 2,80                                 | 0,59                                                                |
| 91,32  | 3,35                                 | 0,71                                                                |
| 91,62  | 3,95                                 | 0,84                                                                |
| 91,89  | 4,45                                 | 0,95                                                                |
| 92,21  | 5,00                                 | 1,07                                                                |
| 92,56  | 5,60                                 | 1,20                                                                |
| 93,00  | 6,30                                 | 1,36                                                                |
| 93,63  | 7,30                                 | 1,58                                                                |
| 94,22  | 8,15                                 | 1,78                                                                |
| 95,03  | 8,95                                 | 1,97                                                                |
| 96,04  | 10,50                                | 2,33                                                                |
| 97,05  | 11,50                                | 2,59                                                                |
| 98,15  | 12,50                                | 2,84                                                                |
| 99,15  | 13,30                                | 3,06                                                                |
| 100,00 | 13,80                                | 3,20                                                                |

### 4.3. CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DAS ESPÉCIES PRESENTES EM EQUILÍBRIO NA SOLUÇÃO.

Nas figuras 11, 12 e 13 tem-se a representação gráfica das concentrações, das espécies formadas em solução no equilíbrio, a 298 K. Estas figuras mostram a distribuição das espécies  $\text{SbX}_3\cdot\text{L}$  e  $\text{SbX}_3\cdot 2\text{L}$ , presentes nos sistemas estudados. Observa-se através destas figuras, a perfeita harmonia na distribuição destas espécies, pois vê-se nitidamente que, enquanto a espécie  $\text{SbX}_3$ , está sendo consumida, começa a formação de  $\text{SbX}_3\cdot\text{L}$  em maior intensidade e de  $\text{SbX}_3\cdot 2\text{L}$  em pequena quantidade, sendo que a formação de  $\text{SbX}_3\cdot\text{L}$  aumenta até um certo ponto e então começa a decair, sendo a partir de então que a espécie  $\text{SbX}_3\cdot 2\text{L}$  se forma em maior intensidade, aumentando a medida que  $\text{SbX}_3\cdot\text{L}$  diminui.

As tabelas 18, 19 e 20, mostram os dados obtidos no computador, pelo segundo programa de cálculo e utilizados para a construção dessas figuras.

### 4.4. ESTIMATIVA DOS ERROS

Para avaliar a precisão das constantes de equilíbrio e das variações de entalpia, foi feita uma estimativa dos desvios cometidos nas determinações experimentais e sua propagação até se obter  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$ .

As medidas feitas durante o trabalho, foram medidas de massa, volume e de variação de entalpia ( $Q_{\text{obs}}$ ). Os desvios para as duas primeiras são os de prática analítica usual, onde se pode estimar que não serão maiores que 0,5%. Em  $Q_{\text{obs}}$ , torna-se mais difícil uma avaliação do mesmo tipo, mas mesmo assim, pode-se propor que não será superior a 2%.

ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES,  
DOIS EM CADA LINHA: VOLUME, ESPACO, Q.

0.0900 0.0  
0.0905 -15.40  
0.0910 -29.80  
0.0915 -37.30  
0.0920 -41.20  
0.0925 -43.70  
0.0930 -45.45  
0.0935 -46.75  
0.0940 -47.70  
0.0945 -48.50  
0.0950 -49.30  
0.0955 -50.05  
0.0960 -50.75  
0.0965 -51.45  
0.0970 -52.15  
0.0975 -52.78  
0.0980 -53.30  
0.0985 -53.90  
0.0990 -54.30  
0.0995 -54.80  
0.1000 -55.20

| RAIZ          | L             | LX            | LX2           | QCALC          |
|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 0.3489765E-11 | 0.1365111E-01 | 0.3762416E-11 | 0.3323085E-21 | -0.1988700E-07 |
| 0.3303301E-02 | 0.1058299E-01 | 0.2761744E-02 | 0.2309588E-03 | -15.47352      |
| 0.6916448E-02 | 0.8221980E-02 | 0.4492485E-02 | 0.7866338E-03 | -26.73131      |
| 0.1084706E-01 | 0.6417692E-02 | 0.5499435E-02 | 0.1510195E-02 | -34.80642      |
| 0.1507948E-01 | 0.5046879E-02 | 0.6012241E-02 | 0.2295227E-02 | -40.51323      |
| 0.1958146E-01 | 0.4008133E-02 | 0.6200323E-02 | 0.3073706E-02 | -44.49289      |
| 0.2431183E-01 | 0.3219963E-02 | 0.6184373E-02 | 0.3806416E-02 | -47.23698      |
| 0.2922728E-01 | 0.2618896E-02 | 0.6046913E-02 | 0.4474299E-02 | -49.11028      |
| 0.3428696E-01 | 0.2136850E-02 | 0.5842195E-02 | 0.5071167E-02 | -50.37582      |
| 0.3945498E-01 | 0.1798127E-02 | 0.5604659E-02 | 0.5598272E-02 | -51.21923      |
| 0.4470115E-01 | 0.1516530E-02 | 0.5355461E-02 | 0.6060640E-02 | -51.76986      |
| 0.5000076E-01 | 0.1292930E-02 | 0.5107149E-02 | 0.6464843E-02 | -52.11720      |
| 0.5533395E-01 | 0.1113340E-02 | 0.4866832E-02 | 0.6817745E-02 | -52.32317      |
| 0.6068484E-01 | 0.9674912E-03 | 0.4638252E-02 | 0.7125863E-02 | -52.43066      |
| 0.6604095E-01 | 0.8477870E-03 | 0.4423104E-02 | 0.7395088E-02 | -52.46952      |
| 0.7139232E-01 | 0.7485586E-03 | 0.4221865E-02 | 0.7630602E-02 | -52.46067      |
| 0.7673110E-01 | 0.6655349E-03 | 0.4034311E-02 | 0.7836889E-02 | -52.41882      |
| 0.8205107E-01 | 0.5954657E-03 | 0.3859830E-02 | 0.8017801E-02 | -52.35440      |
| 0.8734731E-01 | 0.5359526E-03 | 0.3697617E-02 | 0.8176631E-02 | -52.27483      |
| 0.9261590E-01 | 0.4847561E-03 | 0.3546793E-02 | 0.8316189E-02 | -52.18542      |
| 0.9785378E-01 | 0.4406558E-03 | 0.3406467E-02 | 0.8438877E-02 | -52.08997      |

DESVIO

0.1988700E-07  
0.7351542E-01  
-3.068688  
-2.493585  
-0.6867666  
0.7928939  
1.786975  
2.360280  
2.675816  
2.719234  
2.469856  
2.067202  
1.573171  
0.9806590  
0.3195233  
-0.3193293  
-0.8811789  
-1.445601  
-2.025170  
-2.614583  
-3.110034

TABELA 18. Concentrações de  $SbCl_3$ ,  $SbCl_{3.1}$  TMU e  $SbCl_{3.2}$  TMU em cada ponto da titulação.

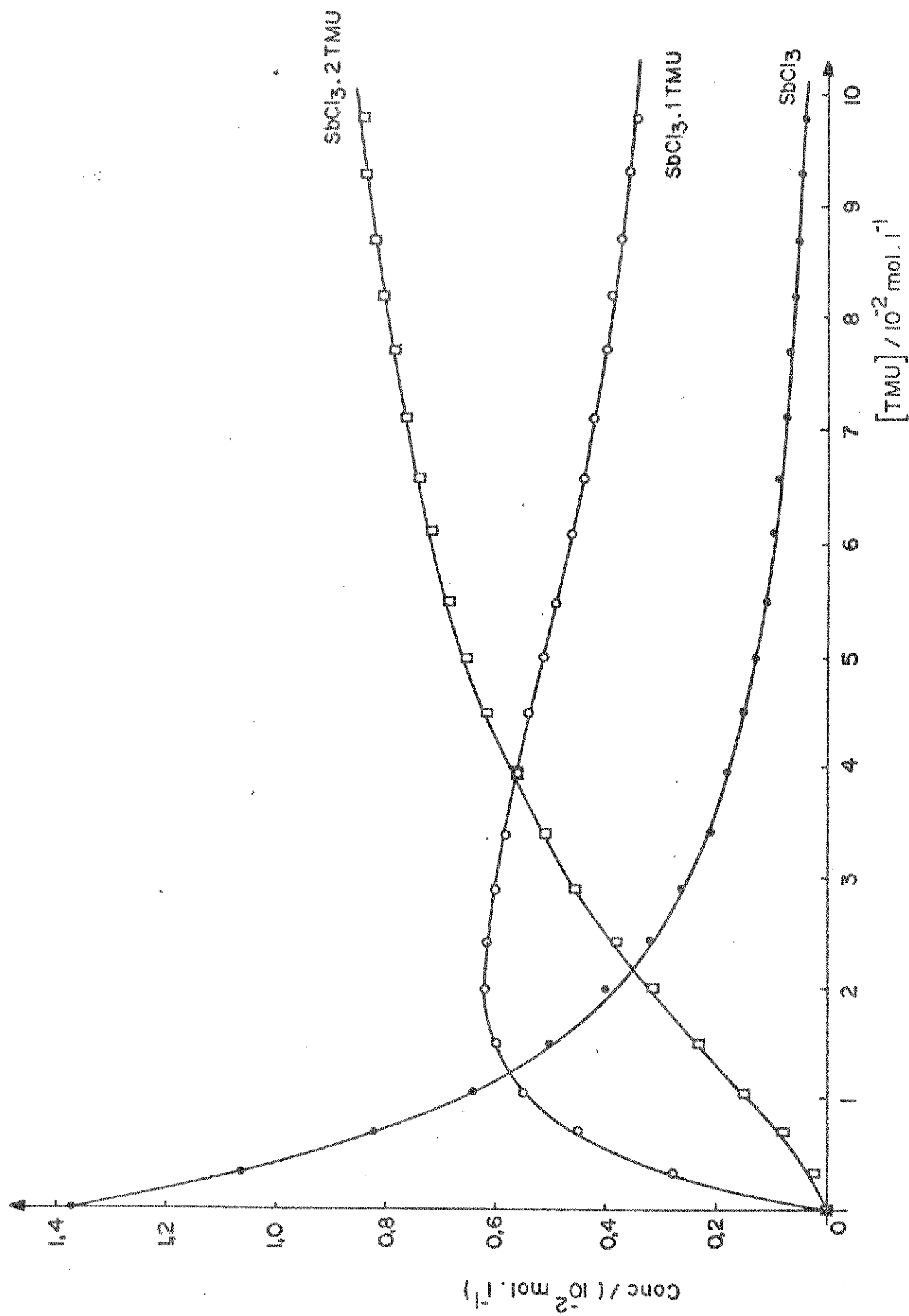


FIGURA 11. Curva de distribuição das espécies SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>.1 TMU e SbCl<sub>3</sub>.2 TMU em equilíbrio no sistema SbCl<sub>3</sub>.TMU em 1,2-dicloroetano a 298 K.

.EXEC TIT02.F4;SYS:SSP.REL/SEARCH  
 [LINK: Loading  
 [LINKXCT TIT02 Execution]

ENTRE COM OS VALORES DE:  
 NV, NL, CX0, VO, BETA1, DELH1.  
 OS VALORES DEVEM SER DADOS NESTA ORDEM,  
 UM VALOR POR LINHA.

S  
 0.0011105  
 1.124885  
 0.090  
 473  
 -28943

ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES,  
 DOIS EM CADA LINHA: VOLUME,ESPACO,Q.

0.0900 0.0  
 0.0905 -8.10  
 0.0910 -14.20  
 0.0915 -18.90  
 0.0920 -22.80

| RAIZ          | L             | LX            | LX2           | QCALC          |
|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 0.1207923E-09 | 0.1233889E-01 | 0.7049792E-09 | 0.3600478E-15 | -0.1836380E-05 |
| 0.3574025E-03 | 0.8613905E-02 | 0.1456192E-02 | 0.2200621E-02 | -8.003866      |
| 0.6730970E-03 | 0.5485875E-02 | 0.1746545E-02 | 0.4970857E-02 | -14.11606      |
| 0.1196761E-02 | 0.2739306E-02 | 0.1550633E-02 | 0.7846673E-02 | -19.21030      |
| 0.2681840E-02 | 0.7248315E-03 | 0.9194563E-03 | 0.1042636E-01 | -22.62729      |

DESVIO  
 0.1836380E-05  
 -0.9613371E-01  
 -0.8393717E-01  
 0.3102963  
 -0.1727109

TABELA 19. Concentrações de  $\text{SbBr}_3$ ,  $\text{SbBr}_3 \cdot 1 \text{ DMF}$  e  $\text{SbBr}_3 \cdot 2 \text{ DMF}$  em cada ponto da titulação.

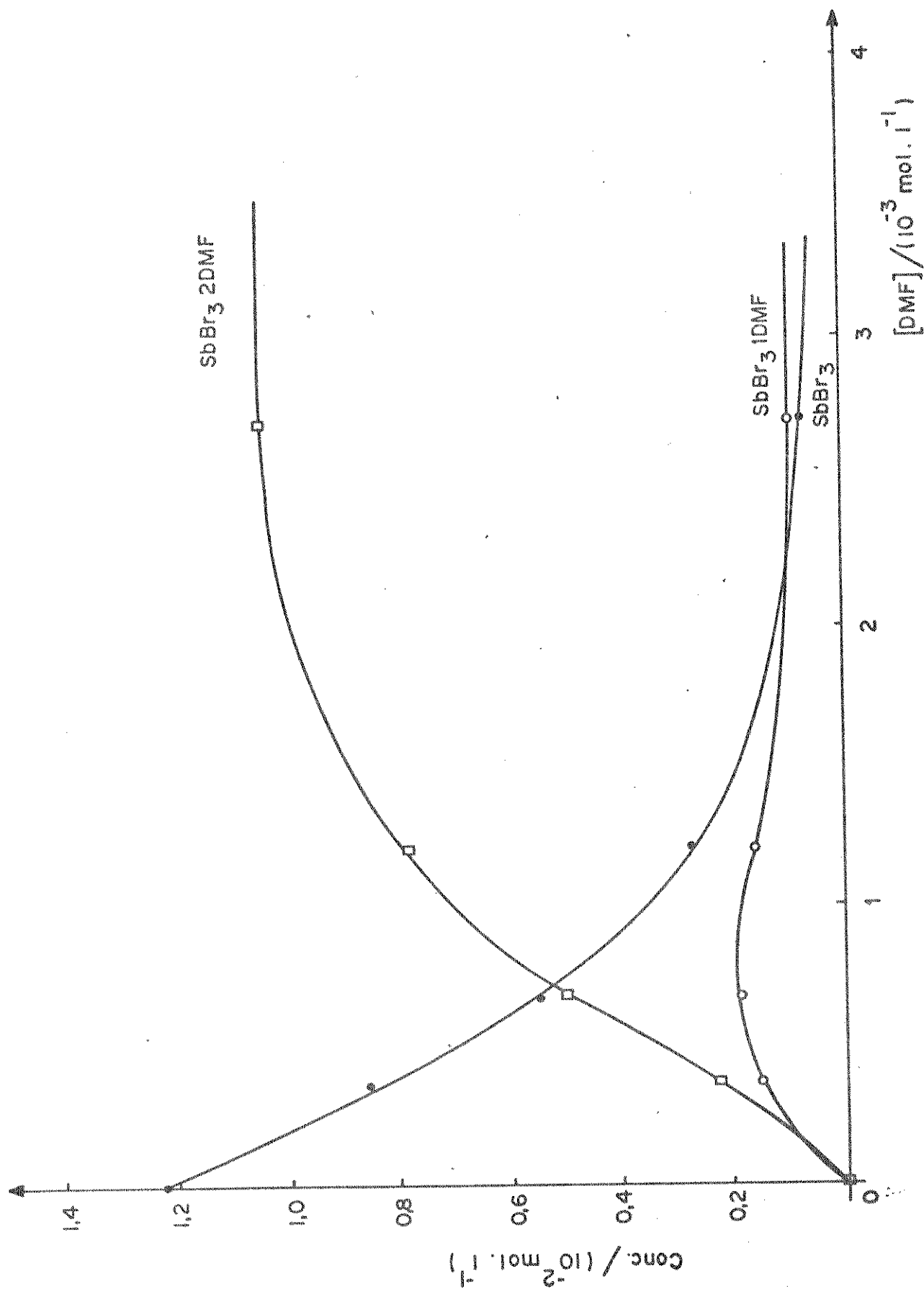


FIGURA 12. Curva de distribuição das espécies SbBr<sub>3</sub>, SbBr<sub>3</sub>·1 DMF e SbBr<sub>3</sub>·2 DMF em equilíbrio no sistema SbBr<sub>3</sub>-DMF em 1,2-dicloroetano a 298 K.

.EXEC TIT02.F4,SYS:SSP.REL/SEARCH  
 LINK: Loading  
 [LNKXCT TIT02 Execution]

ENTRE COM OS VALORES DE:  
 NV, NL, CX0, VO, BETA1, DELH1.  
 OS VALORES DEVEM SER DADOS NESSA ORDEM,  
 UM VALOR POR LINHA.

5  
 0.0001561  
 0.162354  
 0.090  
 14000000  
 -28590

ENTRE COM OS VOLUMES E OS CALORES,  
 DOIS EM CADA LINHA: VOLUME,ESPACO,R.

0.0900 0.0  
 0.0905 -1.0  
 0.0910 -1.95  
 0.0915 -2.95  
 0.0920 -3.90

| RAIZ          | L             | LX            | LX2           | QCALC          |
|---------------|---------------|---------------|---------------|----------------|
| 0.1351710E-08 | 0.1702231E-02 | 0.3221291E-04 | 0.7464430E-09 | -0.8288836E-01 |
| 0.7757692E-07 | 0.8262727E-03 | 0.8973957E-03 | 0.1193438E-05 | -2.324045      |
| 0.3653377E-05 | 0.3099126E-04 | 0.1585118E-02 | 0.9927489E-04 | -4.301999      |
| 0.6406246E-04 | 0.9060866E-06 | 0.8126460E-03 | 0.8924589E-03 | -3.734955      |
| 0.3681295E-03 | 0.4503112E-07 | 0.2320813E-03 | 0.1464613E-02 | -3.265536      |

DESVIO  
 0.8288836E-01  
 1.324045  
 2.351999  
 0.7049551  
 -0.6344638

TABELA 20. Concentrações de  $\text{SbI}_3$ ,  $\text{SbI}_3 \cdot 1 \text{ DMA}$  e  $\text{SbI}_3 \cdot 2 \text{ DMA}$  em cada ponto da titulação.

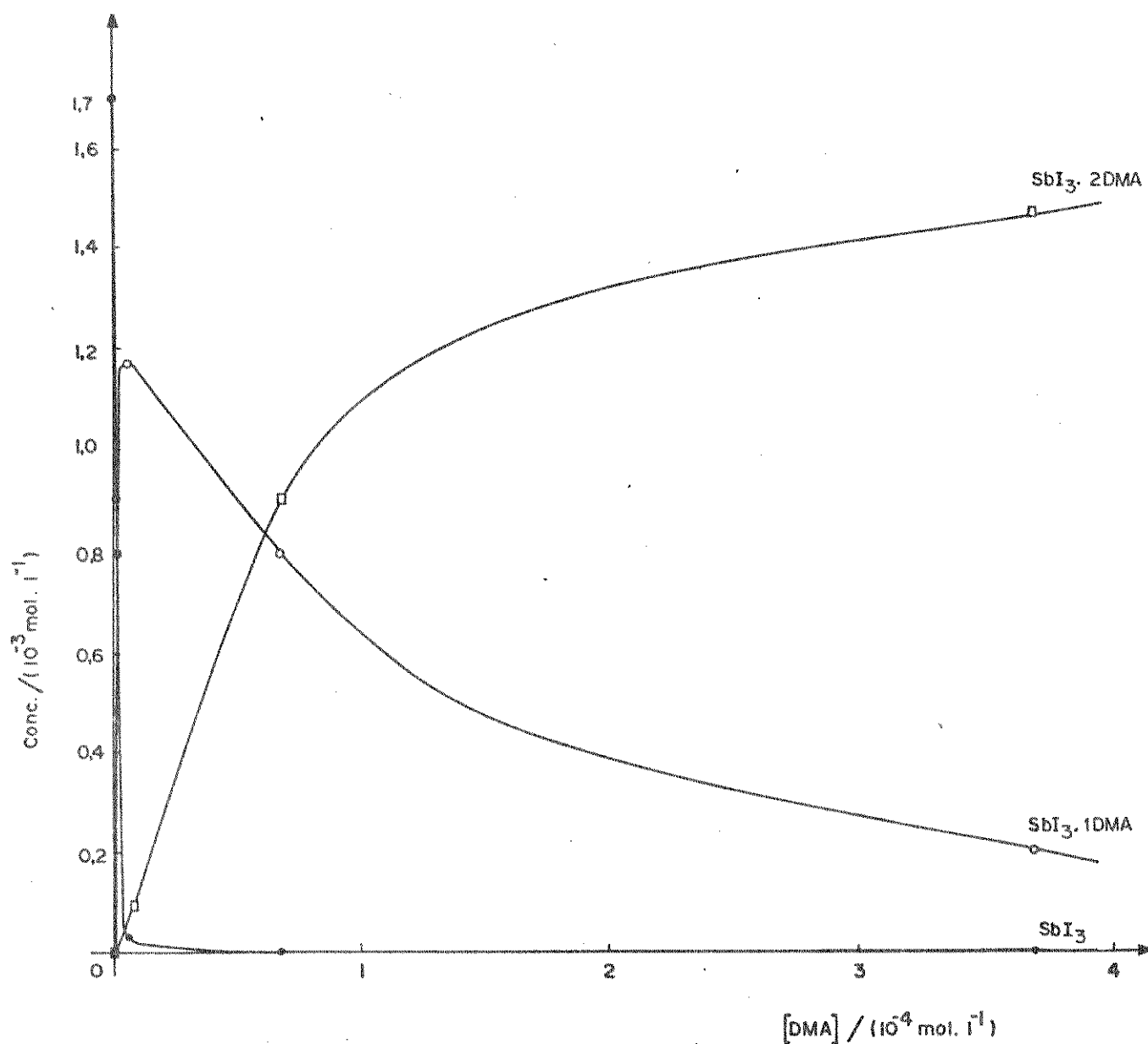


FIGURA 13. Curva de distribuição das espécies  $\text{SbI}_3$ ,  $\text{SbI}_3 \cdot 1 \text{ DMA}$  e  $\text{SbI}_3 \cdot 2 \text{ DMA}$  em equilíbrio no sistema  $\text{SbI}_3$ -DMA em 1,2-dicloroetano a 298 K.

Os cálculos das tabelas 21, 22 e 23, foram encontrados, atribuindo-se diferentes desvios em  $Q_{\text{obs}}$ , no intervalo de  $\pm 0,5 \%$  a  $\pm 2,0 \%$ . Nestas tabelas encontram-se apenas os valores atribuídos para mais.

Consultando as tabelas, vê-se que mesmo considerando desvios

da ordem de 2%, os valores de  $K_1$  não se alteram e em alguns casos, até os de  $K_2$  permanecem constantes. Sendo assim, pode-se afirmar que o desvio de  $\pm 1$ , atribuído a  $K_1$  é uma superestimativa do mesmo.

TABELA 21. Desvios admitidos nos valores de  $Q_{\text{obs}}$  e desvios encontrados em  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  para a titulação de  $\text{SbCl}_3$  e DMF em 1,2-dicloroetano.

| Desvios admitidos<br>nos valores de $Q_{\text{obs}}$ | Valores encontrados de  |                         |                                 |                                 |
|------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                                      | $K_1/\text{l.mol}^{-1}$ | $K_2/\text{l.mol}^{-1}$ | $\Delta H_1/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $\Delta H_2/\text{kJ.mol}^{-1}$ |
| 0%                                                   | 1160                    | 216                     | -26,8                           | -28,9                           |
| 0,5%                                                 | 1160                    | 215                     | -26,9                           | -29,0                           |
| 1,0%                                                 | 1160                    | 215                     | -27,0                           | -29,1                           |
| 1,5%                                                 | 1160                    | 215                     | -27,2                           | -29,3                           |
| 2,0%                                                 | 1160                    | 215                     | -27,3                           | -29,4                           |

TABELA 22. Desvios admitidos nos valores de  $Q_{\text{obs}}$  e desvios encontrados em  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  para a titulação de  $\text{SbBr}_3$  com DMA em 1,2-dicloroetano.

| Desvios admitidos<br>nos valores de $Q_{\text{obs}}$ | Valores encontrados de  |                         |                                 |                                 |
|------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                                      | $K_1/\text{l.mol}^{-1}$ | $K_2/\text{l.mol}^{-1}$ | $\Delta H_1/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $\Delta H_2/\text{kJ.mol}^{-1}$ |
| 0%                                                   | $9 \times 10^7$         | 100                     | -39,4                           | -29,2                           |
| 0,5%                                                 | $13 \times 10^7$        | 100                     | -39,6                           | -29,2                           |
| 1,0%                                                 | $9 \times 10^7$         | 101                     | -39,8                           | -29,3                           |
| 1,5%                                                 | $13 \times 10^7$        | 102                     | -40,0                           | -29,4                           |
| 2,0%                                                 | $13 \times 10^7$        | 102                     | -40,2                           | -29,4                           |

TABELA 23. Desvios admitidos nos valores de  $Q_{\text{obs}}$  e desvios encontrados em  $K_1$ ,  $K_2$ ,  $\Delta H_1$  e  $\Delta H_2$  para a titulação de  $\text{SbI}_3$  com TMU em 1,2-dicloroetano.

| Desvios admitidos<br>nos valores de $Q_{\text{obs}}$ | Valores encontrados de  |                         |                                 |                                 |
|------------------------------------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
|                                                      | $K_1/\text{L.mol}^{-1}$ | $K_2/\text{L.mol}^{-1}$ | $\Delta H_1/\text{kJ.mol}^{-1}$ | $\Delta H_2/\text{kJ.mol}^{-1}$ |
| 0%                                                   | $6 \times 10^5$         | $9,8 \times 10^5$       | -33,5                           | -21,2                           |
| 0,5%                                                 | $5 \times 10^5$         | $10 \times 10^6$        | -33,7                           | -21,2                           |
| 1,0%                                                 | $4 \times 10^5$         | $10 \times 10^6$        | -33,9                           | -21,3                           |
| 1,5%                                                 | $5 \times 10^5$         | $11 \times 10^6$        | -34,0                           | -21,3                           |
| 2,0%                                                 | $4 \times 10^5$         | $12 \times 10^6$        | -34,1                           | -21,4                           |

## V. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

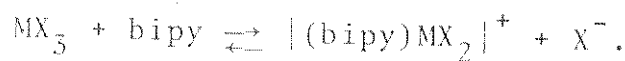
Medidas calorimétricas feitas por Gutmann (20) entre  $\text{SbX}_3$  e as bases hexametilfosforamida (HMPA), N,N-dimetilacetamida (DMA) e tributilfosfato (TBP), em solução de 1,2-dicloroetano, apresentaram os valores de  $\Delta H_1$  mostrados na tabela 24:

TABELA 24. Valores de  $\Delta H_1$  |kJ/mol|.

| Receptor/doador | HMPA   | DMA    | TBP    |
|-----------------|--------|--------|--------|
| $\text{SbCl}_3$ | -56,48 | -35,98 | -20,08 |
| $\text{SbBr}_3$ | -62,76 | -30,96 | -15,06 |
| $\text{SbI}_3$  | -96,65 | -31,80 | -1,26  |

Considerando estes resultados, o autor propõe as seguintes ordens de acidez para os haletos:  $\text{SbCl}_3 < \text{SbBr}_3 < \text{SbI}_3$ , quando o doador é HMPA e  $\text{SbCl}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbI}_3$ , para a TBP. Ele conclui ainda que, quando o ligante é a DMA, não é possível diferenciar estes ácidos, pois os valores de  $\Delta H_1$  são muito próximos.

Através de um estudo semelhante com haletos de antimônio e arsênio, verificou-se (83,84) que há formação de complexos ionizados, quando o  $\text{MX}_3$  reage com bipy em nitrobenzeno, de acordo com a reação:

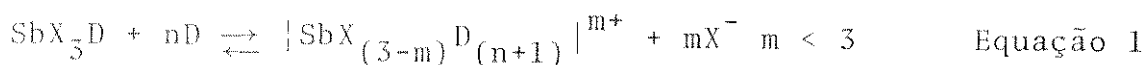


Esta ionização aumenta do cloreto para o iodeto e do antimônio para o arsênio. Observou-se também, que os valores de  $\Delta H$  aumentam com o aumento da donicidade do doador neutro (20) e também do clo

reto para iodeto, mas eles são menores para arsênio que para antimônio. Essas observações sugerem que o processo de ionização é endotérmico.

Por outro lado, titulações condutométricas de trihaletos de antimônio com HMPA, em 1,2-dicloroetano, sugerem que em razões estequiométricas  $D:SbX_3$ , alguma formação de autocomplexo possa ocorrer (85).

Já, com a adição de uma segunda molécula do doador, Gutmann (20) propõe que pode ocorrer troca de um átomo de halogênio do trihaletos de antimônio, pela molécula ligante, através da reação:



sendo que a ionização aumenta com o aumento da donicidade do doador e na sequência  $Cl < Br < I$ .

Considerando-se o que se relatou acima, achamos oportuno neste momento, fazer-se um pequeno estudo sobre a formação de autocomplexo, como também de ionização em solução, bem como as causas e influências que acarretam cada um deles separadamente.

a) A formação de compostos moleculares.

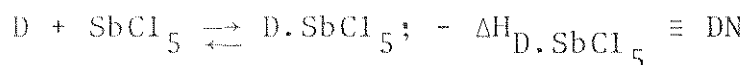
Um doador neutro é capaz de reagir com um composto covalente por ataque nucleofílico à parte eletropositiva da ligação:



Isto leva a formação de um complexo doador-receptor (EDA), envolvendo a formação de uma ponte coordenada entre D e M (85). O par de elétrons adicional a M causa um aumento na densidade eletrônica de X, devido a forte polarização da ligação M-X. É evidente que a quantidade de polarização vai depender da polariza

bilidade da ligação covalente, bem como da extensão da interação entre D e M. Esta última, para um dado complexo, dependeria das propriedades doadoras de D (86).

A força doadora pode ser definida, relacionando-se o doador com um receptor de referência, arbitrariamente escolhido (87). Para a escala de Gutmann, o ácido escolhido foi o  $\text{SbCl}_5$ , que forma adutos 1:1,  $\text{D.SbCl}_5$ , com doadores neutros. O valor negativo de  $\Delta H_{\text{D.SbCl}_5}$  (Kcal/mol) em alta diluição de 1,2-dicloroetano, é considerado como sendo uma medida das propriedades doadoras de D e é denominado de "donicidade" ou "número doador", DN.



$$K_{\text{D.SbCl}_5} = \frac{|\text{D.SbCl}_5|}{|\text{D}| |\text{SbCl}_5|}$$

onde os valores de  $\log K_{\text{D.SbCl}_5}$  são proporcionais às donicidades.

Para ilustração consideramos a tabela 25 abaixo que relaciona algumas bases, dentre elas a DMF, DMA e TMU, com  $\text{DN} = 26,6$ ,  $27,8$  e  $31$ , respectivamente. Sendo o valor de TMU encontrado por método indireto (6).

#### b) A ionização de compostos covalentes.

Fissão heterolítica de uma ligação covalente (ionização), ocorre se a interação soluto-solvente, permite a completa transferência de um elétron, através da parte mais eletropositiva para a mais eletronegativa da ligação (6).

Este efeito pode ser acompanhado por um ataque nucleofílico do doador a M, levando a formação de um cátion, que pode ser estabilizado por coordenação:

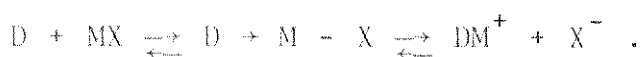


TABELA 25. Donicidade de alguns solventes.

| Solvente             | DN   |
|----------------------|------|
| 1,2-dicloroetano     | -0   |
| nitrometano          | 2,7  |
| nitrobenzeno         | 4,4  |
| acetonitrila         | 14,1 |
| acetato de metila    | 16,5 |
| acetona              | 17,0 |
| água                 | 18,0 |
| etanol               | 20   |
| tributilfosfato      | 23,7 |
| formamida            | 24   |
| N,N-dimetilformamida | 26,6 |
| N,N-dimetilacetamida | 27,8 |
| dimetilsulfóxido     | 29,8 |
| tetrametilurêia      | 31   |
| piridina             | 33,1 |
| hexametilfosforamida | 38,8 |
| etilamina            | 55,5 |
| amônia (líquida)     | 59   |
| triethylamina        | 61   |

Esta reação pode ser considerada como reação de troca de ligante, em que um doador neutro D é trocado por um an<sup>+</sup>ion X, no á-tomo M.

O processo de formação de íons, em um meio de baixa constante dielétrica, seria favorecido (88,89):

- 1) por aumento na donicidade de D;
- 2) por aumento na polarizabilidade de M-X e
- 3) por decréscimo na energia de ligação M-X.

Esta última propriedade, seria também influenciada pelas características dos átomos M e X.

A classificação de ácidos e bases de Lewis, em duros e moles (26), indica que os receptores duros são dificilmente polarizáveis e tendem a reagir, preferencialmente com átomos doadores leves, enquanto os receptores moles são facilmente polarizáveis e tendem a reagir com átomos doadores pesados. Nesta classificação, o Sb(III) se encontra como ácido intermediário,  $\text{Cl}^-$  como base dura,  $\text{Br}^-$  como base intermediária e  $\text{I}^-$  como base mole. Daí, considerando os trihaletos de antimônio, vê-se que a ligação mais polarizável é aquela entre Sb-I, como também, é a que possui a menor energia de ligação das três. Consequentemente a ligação Sb-I passa a ser mais susceptível à ionização.

c) Ionização com formação de autocomplexo.

O processo de ionização, torna-se mais complicado se a substância possui mais de uma ligação ionizável, em particular, se os ânions formados são capazes de competir sucessivamente com as moléculas doadoras para se coordenar ao receptor. Se isto acontece, cátions complexos e ânions complexos são formados e esse processo é conhecido como "formação de autocomplexo" (85). Para ilustrar, é dado o esquema abaixo:

Formação de um cátion complexo:  $\text{D}^- + \text{MX} \rightleftharpoons \text{DM}^+ + \text{X}^-$ ,

Formação de um ânion complexo:  $\text{X}^- + \text{MX} \rightleftharpoons \text{MX}_2^-$ ,

Formação de autocomplexo:  $\text{D} + 2\text{MX} \rightleftharpoons \text{DM}^+ + \text{MX}_2^-$ .

A formação do autocomplexo é favorecida, quando o substrato é difícil de ionizar.

Titulação condutométrica em um meio inerte, de razoável constante dielétrica, tem sido útil para se obter indicações sobre a formação de autocomplexo, formação de adutos e ionização. As propriedades físicas do meio permanecem essencialmente inalteradas

durante a titulação e a condutividade da solução reflete a quantidade de íons presentes (85). Alguns exemplos de meios típicos que podem servir como solventes inertes são:

nitrobenzeno (DN = 4,4,  $\epsilon$  = 34,8)

nitrometano (DN = 2,7,  $\epsilon$  = 35,8) e

dicloroetano (DN = 0,  $\epsilon$  = 10,1).

Um exemplo típico de formação de autocomplexo, é o que acontece quando  $\text{SbCl}_5$  interage com HMPA. O  $\text{SbCl}_5$  é muito difícil para ionizar, e a formação de autocomplexo é mais provável que a simples ionização (85):



Já a adição de íons cloreto ao complexo  $\text{D} \cdot \text{SbCl}_5$ , em solução de 1,2-dicloroetano, estes íons vão competir com as moléculas doadoras, ocorrendo ionização (85):



sendo a constante de estabilidade do hexacloroantimoniato:

$$K_{|\text{SbCl}_6|^-} = \frac{|\text{SbCl}_6|^- | \text{D} |}{|\text{D} \cdot \text{SbCl}_5| | \text{Cl}^- |}$$

no respectivo solvente D, a qual é inversamente proporcional a constante de estabilidade da formação do aduto  $K_{\text{D} \cdot \text{SbCl}_5}$  e assim, aumenta com o decréscimo na donicidade do solvente (doador).

A constante de estabilidade para o equilíbrio indicado na equação 1, é definida pela expressão:

$$K = \frac{|\text{SbX}_{(3-m)}\text{D}_{(n+1)}^{m+}| | \text{X}^- |^m}{|\text{SbX}_3\text{D}| | \text{D} |^n}$$

Verifica-se por esta expressão, que quanto maior for o pro-

cesso de ionização, isto é, quanto mais íons estiverem presentes em solução, maior será o valor da constante. Isto também pode ser observado através de experiências condutométricas. Quanto mais facilmente os íons se formarem em solução, maior será a condutividade do sistema.

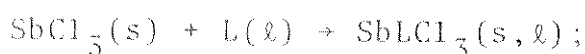
Após esta breve introdução, vamos agora discutir os nossos resultados. Na tabela 26, apresentamos os valores de  $\Delta H_1$ , encontrados através das titulações calorimétricas. Esta tabela foi montada semelhantemente a tabela 24, para assim facilitar a comparação.

TABELA 26. Valores de  $\Delta H_1$  [kJ/mol].

| Receptor/doador | TMU   | DMA   | DMF   |
|-----------------|-------|-------|-------|
| $\text{SbCl}_3$ | -58,7 | -36,4 | -26,8 |
| $\text{SbBr}_3$ | -42,8 | -39,4 | -28,9 |
| $\text{SbI}_3$  | -33,5 | -28,6 | -27,9 |

Observando as duas tabelas, verifica-se que existe uma semelhança muito grande entre os valores mostrados quando o doador é a DMA. Analisando estes resultados, vê-se que os valores de  $\Delta H_1$  para as amidas, aumentam na sequência  $\text{DMF} < \text{DMA} < \text{TMU}$ , o que está de acordo com o seu poder doador, isto é, sua basicidade. Com respeito a força ácida dos haletos, verifica-se que apenas a TMU serve para diferenciá-los, obedecendo a ordem  $\text{SbCl}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbI}_3$ , pois para as duas outras, os valores de  $\Delta H_1$  são muito próximos, não sendo assim possível uma diferenciação entre eles. Isto se deve, talvez, ao fato de que as donicidades destas duas ba

ses têm valores muito próximos, DMA (DN = 27,8), DMF (DN = 26,6) e TMU (DN = 31). Uma relação semelhante é encontrada quando ocorre interação entre trifenilfosfinóxido ( $\text{Ph}_3\text{PO}$ ) com estes haletos. Os valores de  $-\Delta H_1$  (kJ/mol) encontrados foram de 25, 18 e 16, respectivamente, para  $\text{SbCl}_3$ ,  $\text{SbBr}_3$  e  $\text{SbI}_3$  (16). Por outro lado, o estudo da interação de  $\text{SbCl}_3$  com as mesmas amidas, através da reação:



obtêm-se os valores de  $\Delta H_R^\ominus$ , para a primeira espécie, -44,86, -37,96 e -27,82 kJ.mol<sup>-1</sup>, para TMU, DMA e DMF, respectivamente (19). Esta sequência reflete a mesma ordem de basicidade encontrada neste trabalho; nota-se também, que os valores de entalpias são bem próximos, diferindo um pouco em relação à TMU.

Os valores de  $\Delta H_2$ , mostrados na tabela 13, seguem a mesma sequência acima, sendo que  $\Delta H_2 < \Delta H_1$ . Isto também está de acordo com os dados obtidos por Graddon (16), em um estudo sobre a interação destes trihaletos com moléculas doadoras de oxigênio, tais como, trifenilfosfinóxido, piridina-N-óxido e dimetilsulfóxido.

Comprovou-se experimentalmente, durante as titulações calorimétricas, que as interações entre os haletos  $\text{SbCl}_3$  e  $\text{SbBr}_3$  com as amidas, em solução de 1,2-dicloroetano, envolvem um processo exotérmico (Tabelas 4 e 8) e que as etapas correspondentes às diluições, foram sempre acompanhadas por um processo endotérmico (Tabelas 5 e 6).

Com o  $\text{SbI}_3$ , verificou-se que suas interações com os ligantes, envolvem um processo endotérmico, fazendo exceção quando a amida é a DMA e na razão molar mais alta (1:10) (Tabela 27, 28 e

29). Os efeitos das diluições são também endotérmicos, sendo este mais acentuado que o anterior, resultando no final, um efeito exotérmico (Figura 14). Como também, foi observado que os tricloretos e tribrometos, são bem solúveis no solvente utilizado e na concentração desejada ( $10^{-2}$  M), enquanto o triiodeto, não se dissolve no 1,2-dicloroetano nesta concentração, tendo sido necessário, utilizar-se para este haleto, soluções mais diluídas ( $10^{-3}$ - $10^{-4}$  M), como já fora usada anteriormente (16).

TABELA 27. Valores de V,  $Q_{obs}$  para a titulação de  $SbI_3$   $1,77 \times 10^{-3}$  M com DMA  $1,62 \times 10^{-1}$  em 1,2-dicloroetano.

| V/ml   | $-Q_{obs}/J$ | $-\Sigma Q_{obs}/J$ |
|--------|--------------|---------------------|
| 90,00  | 0            | 0                   |
| 90,72  | 0,21         | 0,21                |
| 91,85  | 0,90         | 1,11                |
| 92,85  | 0,72         | 1,83                |
| 93,91  | 0,52         | 2,35                |
| 95,14  | 0,38         | 2,73                |
| 96,71  | 0,16         | 2,89                |
| 98,31  | +0,25        | 2,64                |
| 100,00 | +0,39        | 2,26                |

Verificou-se também, através de medidas de titulação condutométrica, a presença de espécies iônicas em solução, sendo que o  $SbI_3$  é o que apresenta os maiores valores de condutividade molar e que dentre as amidas, a que provoca ionização em maior extensão é a DMA (figura 15) e (tabelas 30, 31, 32). Além disso, pode-se estimar uma sequência de condutividade destes haletos como

TABELA 28. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\Sigma Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbI}_3$   $1,71 \times 10^{-3}$  M com TMU  $0,23 \times 10^{-1}$  M em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $+ Q_{\text{obs}}/\text{J}$ | $+ \Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$ |
|---------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 90,00         | 0                           | 0                                  |
| 90,52         | 0,24                        | 0,24                               |
| 91,51         | 0,34                        | 0,58                               |
| 92,76         | 0,35                        | 0,93                               |
| 94,41         | 0,38                        | 1,31                               |
| 96,24         | 0,41                        | 1,72                               |
| 97,96         | 0,41                        | 2,13                               |
| 100,00        | 0,44                        | 2,57                               |

TABELA 29. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\Sigma Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbI}_3$   $1,75 \times 10^{-3}$  M com DMF  $1,57 \times 10^{-1}$  M em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $+ Q_{\text{obs}}/\text{J}$ | $+ \Sigma Q_{\text{obs}}/\text{J}$ |
|---------------|-----------------------------|------------------------------------|
| 90,00         | 0                           | 0                                  |
| 90,19         | 0,16                        | 0,16                               |
| 90,86         | 0,25                        | 0,41                               |
| 91,94         | 0,30                        | 0,71                               |
| 93,53         | 0,37                        | 1,08                               |
| 95,45         | 0,20                        | 1,28                               |
| 97,89         | 0,40                        | 1,68                               |
| 100,00        | 0,43                        | 2,11                               |

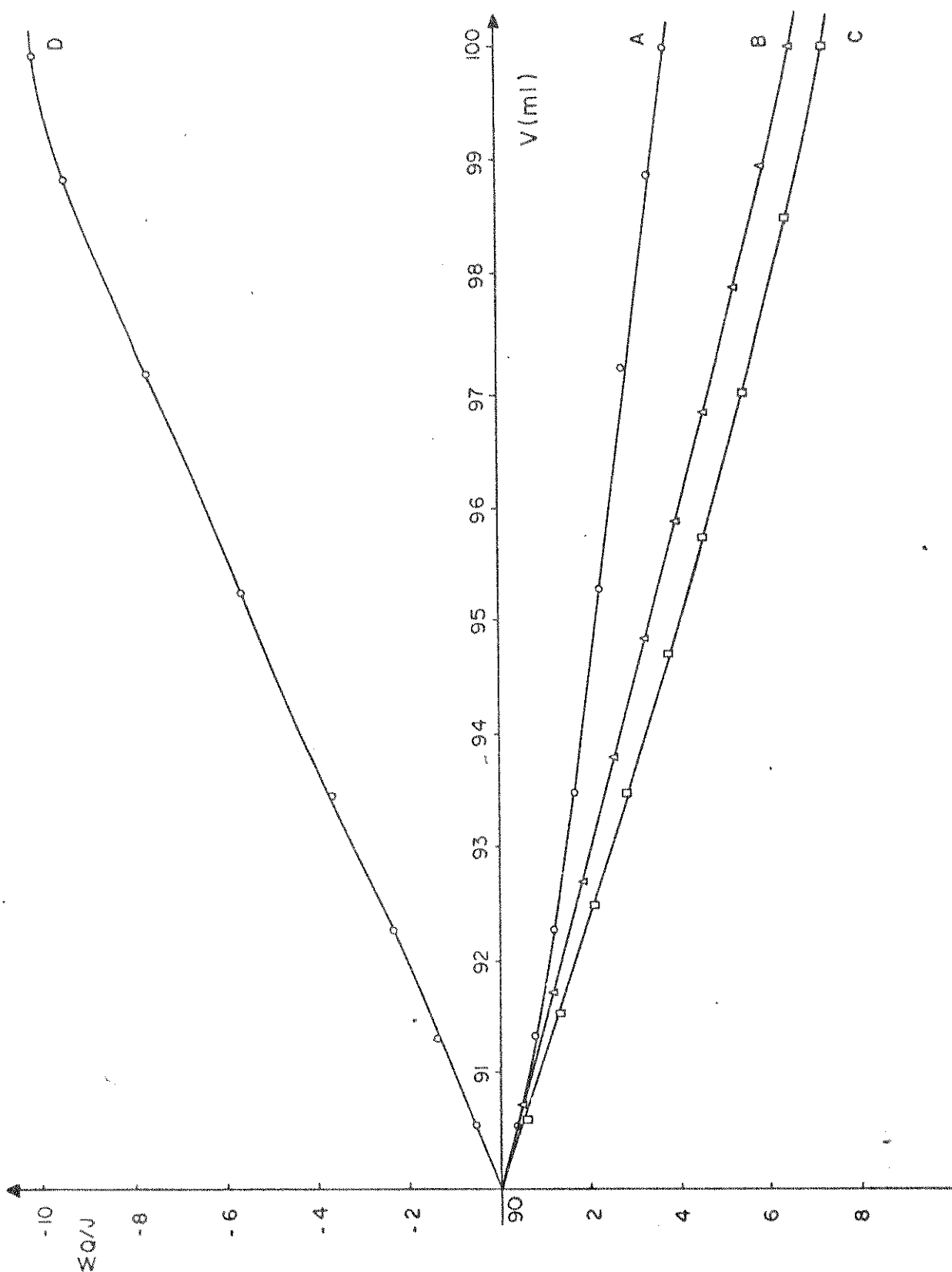


FIGURA 14. Titulação calorimétrica de  $\text{SbI}_3$  ( $1,73 \times 10^{-3}$  M) com DMF ( $3,67 \times 10^{-2}$  M) em 1,2-dicloroetano.

sendo:  $\text{SbI}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbCl}_3$ . Nota-se também que as amidas que provocam maior ionização estão na sequência:  $\text{DMA} > \text{TMU} > \text{DMF}$ .

Com relação aos valores das constantes de equilíbrio, vamos fazer uma análise independente para cada haleto, e no final tentaremos correlacioná-los.

Na tabela 33 estão os valores de  $K_1$  e  $K_2$  para o  $\text{SbCl}_3$ .

TABELA 30. Valores de  $V$ ,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para a titulação condutométrica do  $\text{SbCl}_3$   $1,70 \times 10^{-2}$  M com DMA 0,31 M em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $1/R \times 10^{-4}/\text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M/\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 90,00         | 0,008                                | 0,004                                                               |
| 90,07         | 0,49                                 | 0,252                                                               |
| 90,12         | 0,88                                 | 0,452                                                               |
| 90,21         | 1,23                                 | 0,633                                                               |
| 90,31         | 1,45                                 | 0,747                                                               |
| 90,40         | 1,65                                 | 0,851                                                               |
| 90,50         | 1,95                                 | 1,007                                                               |
| 90,70         | 2,55                                 | 1,319                                                               |
| 91,00         | 3,50                                 | 1,818                                                               |
| 91,50         | 4,80                                 | 2,506                                                               |
| 92,00         | 5,90                                 | 3,097                                                               |
| 92,50         | 6,70                                 | 3,536                                                               |
| 93,00         | 7,40                                 | 3,927                                                               |
| 94,00         | 8,30                                 | 4,450                                                               |
| 95,00         | 8,90                                 | 4,825                                                               |
| 96,00         | 9,60                                 | 5,257                                                               |
| 97,50         | 10,00                                | 5,563                                                               |
| 98,50         | 10,30                                | 5,788                                                               |
| 100,00        | 10,60                                | 6,046                                                               |

TABELA 31. Valores de  $V$ ,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para a titulação condutométrica de  $\text{SbBr}_3$   $0,89 \times 10^{-2}$  M com DMA  $0,31$  M em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $1/R \times 10^{-4}/\text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M/\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 90,00         | 0,38                                 | 0,374                                                               |
| 90,10         | 1,50                                 | 1,476                                                               |
| 90,20         | 1,85                                 | 1,823                                                               |
| 90,30         | 2,10                                 | 2,072                                                               |
| 90,40         | 2,53                                 | 2,499                                                               |
| 90,50         | 3,30                                 | 3,263                                                               |
| 90,63         | 3,95                                 | 3,910                                                               |
| 91,00         | 5,60                                 | 5,568                                                               |
| 91,50         | 7,10                                 | 7,100                                                               |
| 92,00         | 8,10                                 | 8,137                                                               |
| 92,50         | 8,80                                 | 8,891                                                               |
| 93,00         | 9,40                                 | 9,553                                                               |
| 94,00         | 10,00                                | 10,270                                                              |
| 95,00         | 10,50                                | 10,898                                                              |
| 96,00         | 10,80                                | 11,331                                                              |
| 97,00         | 11,00                                | 11,653                                                              |
| 98,50         | 11,30                                | 12,162                                                              |
| 100,00        | 11,50                                | 12,562                                                              |

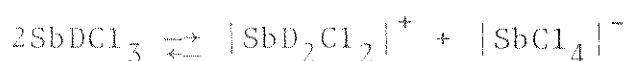
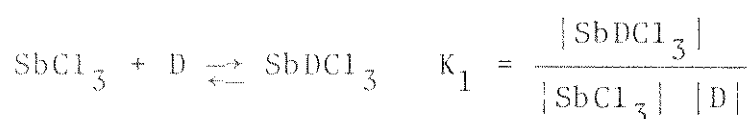
TABELA 32. Valores de  $V$ ,  $1/R$  e  $\Lambda_M$  para a titulação condutométrica de  $\text{SbI}_3$   $2,60 \times 10^{-3}$  M com DMA 0,31 M em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $1/R \times 10^{-5}/\text{ohm}^{-1}$ | $\Lambda_M/\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|---------------|--------------------------------------|---------------------------------------------------------------------|
| 90,00         | 0,80                                 | 0,27                                                                |
| 90,08         | 1,93                                 | 0,65                                                                |
| 90,11         | 2,50                                 | 0,84                                                                |
| 90,15         | 3,50                                 | 1,18                                                                |
| 90,20         | 4,55                                 | 1,54                                                                |
| 90,24         | 5,40                                 | 1,82                                                                |
| 90,29         | 6,35                                 | 2,15                                                                |
| 90,35         | 7,35                                 | 2,48                                                                |
| 90,38         | 7,90                                 | 2,67                                                                |
| 90,42         | 10,00                                | 3,38                                                                |
| 90,53         | 11,50                                | 3,90                                                                |
| 90,61         | 12,80                                | 4,34                                                                |
| 90,76         | 14,70                                | 4,99                                                                |
| 90,96         | 16,80                                | 5,72                                                                |
| 91,13         | 18,50                                | 6,30                                                                |
| 91,42         | 20,80                                | 7,11                                                                |
| 91,60         | 22,00                                | 7,55                                                                |
| 92,24         | 25,50                                | 8,78                                                                |
| 93,02         | 27,00                                | 9,38                                                                |
| 93,87         | 29,00                                | 10,19                                                               |
| 95,11         | 31,00                                | 11,03                                                               |
| 97,32         | 32,00                                | 11,62                                                               |
| 98,62         | 32,50                                | 12,00                                                               |
| 100,00        | 33,00                                | 12,34                                                               |

TABELA 33. Constantes de estabilidade  $K_1$  e  $K_2$  a 298 K.

| $\text{SbCl}_3$ | $K_1 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}$ | $K_2 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}$ |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| TMU             | 79                                | 25                                |
| DMA             | 460                               | 1956                              |
| DMF             | 1160                              | 216                               |

Considerando os valores de  $K_1$ , vê-se que eles aumentam da TMU para a DMF, isto é, inversamente com o poder doador das amidas. Este aumento de  $K_1$  nesta sequência sugere que deve acontecer a formação de autocomplexo, produzindo espécies iônicas em solução, com conseqüente decréscimo da quantidade do aduto formado. Para tal, considere-se as equações de formação do aduto ( $K_1$ ) e do autocomplexo ( $K_e$ ):

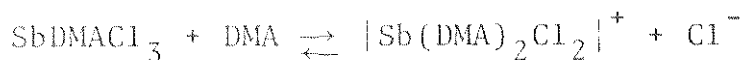


$$K_e = \frac{|\text{SbD}_2\text{Cl}_2|^+ |\text{SbCl}_4|^-}{|\text{SbDCl}_3|^2}$$

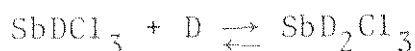
Como a TMU tem o maior poder doador, esta base vai provocar mais facilmente a formação do autocomplexo, fazendo com que diminua a presença do aduto em solução. Desta maneira, o valor de  $K_1$  passa a ser o menor entre os valores da tabela 33.

Considerando os valores de  $K_2$ , observa-se que para a TMU e DMF,  $K_2 < K_1$ , indicando a predominância da espécie  $\text{SbD}_2\text{Cl}_3$  em solução, enquanto que, para a DMA, observa-se um valor alto em relação aos demais, podendo indicar que há predominância de ioniza

ção em solução do tipo:



Enquanto que para a DMF e TMU há predominância dos adutos em solução, ou seja:



Estes resultados estão coerentes com aqueles encontrados nas titulações condutométricas, onde a DMF e TMU, apresentam uma condutividade muito baixa, enquanto que para a DMA, este valor é relativamente alto (ver gráfico 15).

Na tabela 34, estão os valores de  $K_1$  e  $K_2$ , referentes aos equilíbrios envolvendo o  $\text{SbBr}_3$ .

TABELA 34. Constantes de estabilidade  $K_1$  e  $K_2$  a 298 K.

| $\text{SbBr}_3$ | $K_1 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}$ | $K_2 \text{ (l.mol}^{-1}\text{)}$ |
|-----------------|-----------------------------------|-----------------------------------|
| TMU             | 800                               | 1375                              |
| DMA             | $9 \times 10^7$                   | 100                               |
| DMF             | 473                               | 4228                              |

Através dos valores de  $K_1$ , pode-se prever que, quando o ligante é a DMA, o equilíbrio predominante é aquele que envolve espécies iônicas em solução, com formação de autocomplexo. A formação de autocomplexo para a DMA pode ser representado por:



Para as bases TMU e DMF, as constantes são muito menores, quan-

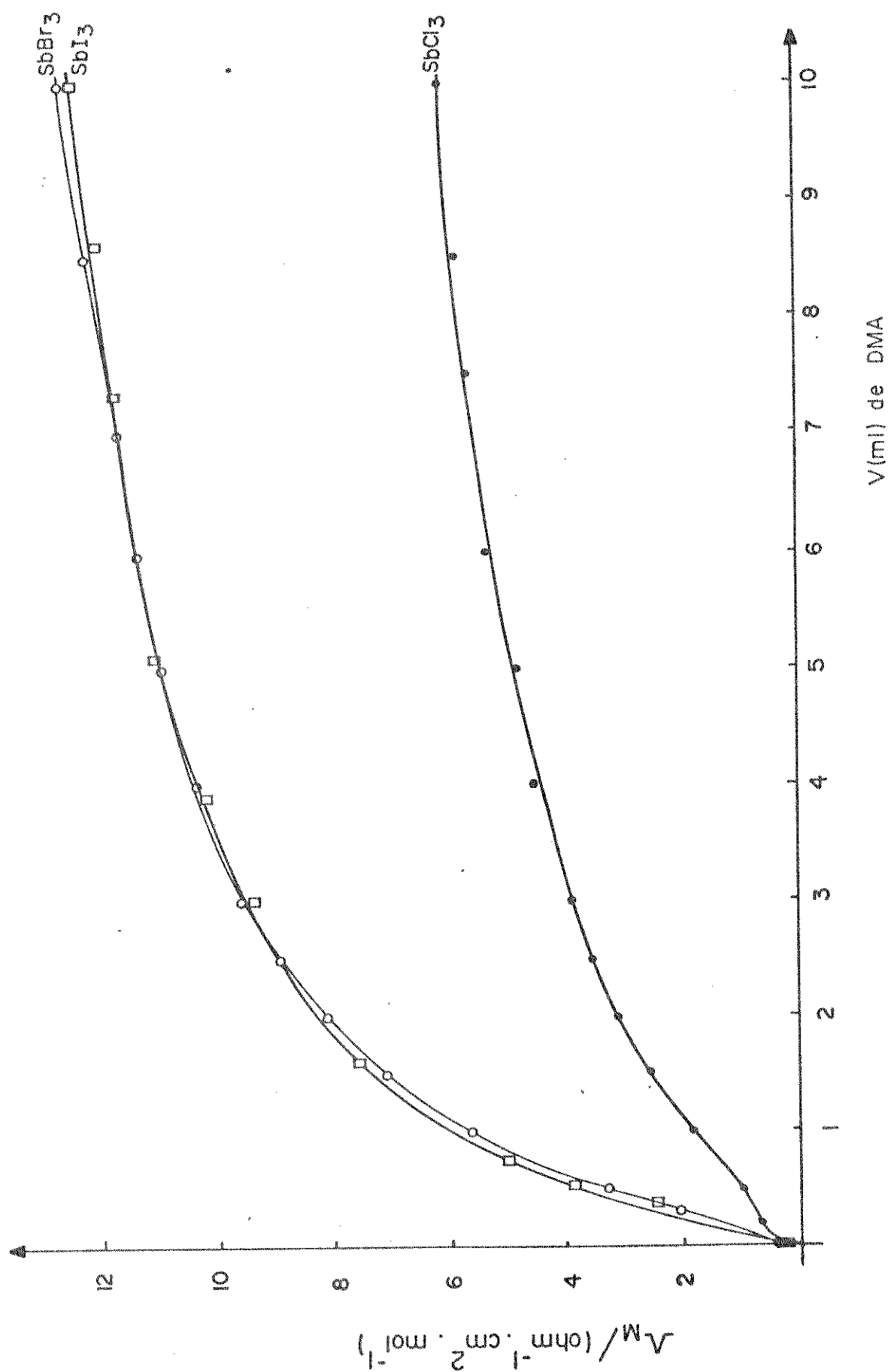
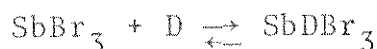


FIGURA 15. Titulação condutométrica de  $\text{SbX}_3$  com DMA em 1,2-dicloroetano.  $\text{SbCl}_3$  ( $1,70 \times 10^{-2}$  M);  $\text{SbBr}_3$  ( $0,89 \times 10^{-2}$  M) e  $\text{SbI}_3$  ( $2,60 \times 10^{-3}$  M).

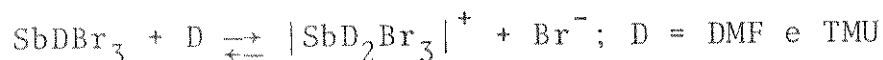
do comparadas com DMA, podendo-se prever que há predominância na formação do aduto. Donde podemos escrever que:



O que está de acordo com os dados experimentais obtidos através das titulações condutométricas, onde com a DMA em solução se tem os maiores valores de condutividade (ver figura 15).

Considerando-se agora os valores de  $K_2$ , observa-se que são mais altos para as interações com as bases TMU e DMF, ao contrário do que ocorre com  $K_1$ . Desta maneira, pode-se sugerir que predomina a ionização com consequente deslocamento de um halogênio, para as bases DMF e TMU e que no caso da DMA, favorece o equilíbrio no sentido de se formar o aduto em solução, que pode ser ilustrado por:

a) ionização



b) formação de aduto



Na tabela 35, encontram-se os valores de  $K_1$  e  $K_2$  para os equilíbrios que envolvem o  $\text{SbI}_3$ :

TABELA 35. Constantes de estabilidade  $K_1$  e  $K_2$  a 298 K

| $\text{SbI}_3$ | $K_1 (\text{l.mol}^{-1})$ | $K_2 (\text{l.mol}^{-1})$ |
|----------------|---------------------------|---------------------------|
| TMU            | $6,0 \times 10^5$         | $1,0 \times 10^6$         |
| DMA            | $1,4 \times 10^7$         | $1,7 \times 10^4$         |
| DMF            | $3,2 \times 10^5$         | $1,1 \times 10^6$         |

Os valores altos das constantes de equilíbrio, envolvendo todos os ligantes, na formação da primeira espécie, sugerem que deve haver autoassociação das mesmas em solução. Como já foi descrito anteriormente, deve prevalecer espécies ionizadas em solução, sendo mais acentuada para a DMA. Já no segundo equilíbrio, ocorre para todos os casos, ionização com troca de ligante, onde predomina as espécies iônicas em solução. Este fato está coerente com os dados condutométricos, onde se observou que dentre os haletos, o que apresenta maior condutividade é o  $\text{SbI}_3$  e dentre as amidas, aquela que melhor desloca o halogênio é a DMA. A ordem de condutividade para os trihaletos seria:  $\text{SbI}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbCl}_3$  e para as amidas, a ordem de força de deslocamento do halogênio seria:  $\text{DMA} > \text{TMU} > \text{DMF}$ .

É sabido que a estabilidade termodinâmica de um aduto é função de sua energia livre ( $\Delta G$ ), a qual foi calculada através da fórmula:

$$\Delta G^\ominus = -RT \ln K^\ominus .$$

A variação de entropia também foi calculada pela fórmula:

$$\Delta S^\ominus = \frac{\Delta G^\ominus - \Delta H^\ominus}{T}$$

Os valores de  $\Delta G^\ominus$  são função direta de  $K^\ominus$ , isto é, para os maiores valores de  $K^\ominus$  teremos os maiores valores de  $\Delta G^\ominus$  (ver tabela 14). Os valores de  $\Delta S^\ominus$  variam diretamente com  $\Delta G^\ominus$  e  $\Delta H^\ominus$ , já que a temperatura permanece constante. Pode-se verificar nestas tabelas, que os valores de  $\Delta S^\ominus$  praticamente não variam, além de serem valores muito pequenos. Assim sendo,  $\Delta G^\ominus$  e  $\Delta H^\ominus$  seguem paralelamente e se pode discutir a estabilidade das espécies em solução, em termos de  $\Delta H^\ominus$ . Esta discussão já foi feita anterior -

mente.

Quanto a estrutura das espécies formadas, podemos fazer algumas previsões. Nas moléculas isoladas de  $\text{SbX}_3$ , os ângulos  $\text{X-Sb-X}$  são  $97-99^\circ$  (93). Isto indica que a ligação  $\text{Sb-X}$ , depende principalmente dos orbitais p do antimônio e o par de elétrons não ligante, possui predominantemente, caráter s. Embora a diferença das eletronegatividades provoque uma ligação  $\text{Sb-X}$  apreciavelmente polar, a concentração do par de elétrons solitário, no orbital s do antimônio, levaria a uma alta densidade eletrônica em torno do átomo metálico, que tenderia a resistir a coordenação de uma base de Lewis (70). Quando ocorre a coordenação e o aduto é formado, dá-se uma redistribuição, levando a um arranjo de bipirâmide trigonal ( $\text{dsp}^3$ ), onde uma das posições equatoriais é ocupada pelo par de elétrons solitário. A formação do aduto com duas moléculas da base, envolve um arranjo octaedro, com uma de suas posições ocupadas pelo par de elétrons não ligante, o que origina uma pirâmide de base quadrada ( $\text{d}^2\text{sp}^3$ ).

## VI. CONCLUSOES FINAIS

Através das discussões dos resultados, pode-se concluir que:

- 1) As interações entre os haletos  $\text{SbX}_3$  com as amidas DMA, DMA e TMU, envolve um processo exotérmico, com  $\Delta H_2 < \Delta H_1$ .
- 2) Apenas a base TMU tem o poder de diferenciar os ácidos  $\text{SbX}_3$ , que obedecem a sequência  $\text{SbCl}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbI}_3$ .
- 3) A ordem de basicidade das amidas, obedece a sequência do seu poder doador, ou seja:  $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$ .
- 4) Pelos valores das constantes de estabilidade, verifica-se a existência de espécies ionizadas e de formação de autocomplexo, além da presença de adutos em solução.
- 5) O processo de formação de autocomplexo se dá sempre quando ocorre o primeiro equilíbrio e que a entrada de uma segunda molécula doadora à primeira espécie, provoca troca de ligante, com formação de espécies ionizadas em solução.
- 6) Titulações condutométricas confirmam a formação destas espécies, além de demonstrar que o fenômeno de troca de ligantes é mais acentuado quando o haleto é o  $\text{SbI}_3$  e a amida é a DMA.
- 7) A facilidade destes haletos em sofrer ionização pode ser arranjada na sequência:  $\text{SbI}_3 > \text{SbBr}_3 > \text{SbCl}_3$ . Nota-se que esta sequência é inversa àquela da força ácida.
- 8) De acordo com o poder em deslocar o halogênio, nos haletos, as amidas podem ser ordenadas na sequência:  $\text{DMA} > \text{TMU} > \text{DMF}$ .

9) Os valores de  $\Delta G$  e  $\Delta S$  são sempre menores que zero, mas a través deles, poucas, ou quase nenhuma, informações podem ser ti radas.

## VII. APÊNDICE

## 7.I. Tabelas e Gráficos das Titulações Calorimétricas.

TABELA 36. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\sum Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbCl}_3$   $1,10 \times 10^{-2} \text{ M}$  com DPA  $0,96$  em 1,2-dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $-Q_{\text{obs}}$ | $-\sum Q_{\text{obs}}/J$ |
|---------------|-------------------|--------------------------|
| 90,00         | 0                 | 0                        |
| 90,10         | 0,48              | 0,48                     |
| 90,21         | 1,95              | 2,43                     |
| 90,30         | 1,70              | 4,13                     |
| 90,47         | 3,53              | 7,66                     |
| 90,71         | 5,27              | 12,93                    |
| 91,03         | 5,43              | 18,36                    |
| 91,37         | 4,53              | 22,89                    |
| 91,75         | 3,75              | 26,64                    |
| 92,17         | 2,46              | 29,10                    |
| 92,71         | 2,22              | 31,32                    |
| 93,25         | 1,42              | 32,74                    |
| 94,13         | 1,69              | 34,43                    |
| 95,02         | 1,13              | 35,56                    |
| 95,99         | 0,93              | 36,49                    |
| 96,89         | 0,64              | 37,13                    |
| 97,95         | 0,50              | 37,63                    |
| 98,94         | 0,42              | 38,05                    |
| 100,00        | 0,42              | 38,47                    |

TABELA 37. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\sum Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbCl}_3$   $1,10 \times 10^{-2}$  M em 1,2 - dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $-Q_{\text{obs}}/J$ | $-\sum Q_{\text{obs}}/J$ |
|---------------|---------------------|--------------------------|
| 90,00         | 0                   | 0                        |
| 90,44         | 1,54                | 1,54                     |
| 90,90         | 1,06                | 2,60                     |
| 91,58         | 1,52                | 4,12                     |
| 92,25         | 1,63                | 5,75                     |
| 92,87         | 1,38                | 7,13                     |
| 93,52         | 1,39                | 8,52                     |
| 94,33         | 1,69                | 10,21                    |
| 95,24         | 1,80                | 12,01                    |
| 96,37         | 1,99                | 14,00                    |
| 97,48         | 1,64                | 15,64                    |
| 98,78         | 1,50                | 17,14                    |
| 100,00        | 1,05                | 18,19                    |

TABELA 38. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\sum Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbCl}_3$   $1,12 \times 10^{-2}$  M com TNU  $1,31 \times 10^{-1}$  M em 1,2 - dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $-Q_{\text{obs}}/J$ | $-\sum Q_{\text{obs}}/J$ |
|---------------|---------------------|--------------------------|
| 90,00         | 0                   | 0                        |
| 90,43         | 1,87                | 1,87                     |
| 90,88         | 1,41                | 3,28                     |
| 91,31         | 1,26                | 4,54                     |
| 91,89         | 1,71                | 6,25                     |
| 92,63         | 2,27                | 8,52                     |
| 93,39         | 2,17                | 10,69                    |
| 94,15         | 2,10                | 12,79                    |
| 94,95         | 1,97                | 14,76                    |
| 95,84         | 2,00                | 16,76                    |
| 96,77         | 1,73                | 18,49                    |
| 97,76         | 1,51                | 20,00                    |
| 98,76         | 1,15                | 21,15                    |
| 100,00        | 1,12                | 22,27                    |

TABELA 39. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\sum Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbCl}_3$   $1,34 \times 10^{-2} \text{ M}$  com TMU  $1,20 \text{ M}$  em  $1,2$  - dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $-Q_{\text{obs}}/J$ | $-\sum Q_{\text{obs}}/J$ |
|---------------|---------------------|--------------------------|
| 90,00         | 0                   | 0                        |
| 90,07         | 0,22                | 0,22                     |
| 90,29         | 7,54                | 7,76                     |
| 90,47         | 6,17                | 13,93                    |
| 90,76         | 7,56                | 21,49                    |
| 91,09         | 7,60                | 29,09                    |
| 91,39         | 4,28                | 33,37                    |
| 91,79         | 3,43                | 36,80                    |
| 92,21         | 1,72                | 38,52                    |
| 92,72         | 1,30                | 39,82                    |
| 93,52         | 1,48                | 41,30                    |
| 94,10         | 0,61                | 41,91                    |
| 94,83         | 0,68                | 42,59                    |
| 95,90         | 0,89                | 43,48                    |
| 96,84         | 0,54                | 44,02                    |
| 97,88         | 0,48                | 44,50                    |
| 98,98         | 0,41                | 44,91                    |
| 100,00        | 0,25                | 45,16                    |

TABELA 40. Valores de  $V$ ,  $Q_{obs}$  e  $\sum Q_{obs}$  para a titulação de  $SbBr_3$   $1,12 \times 10^{-2} M$  com DMF  $1,31 \times 10^{-1} M$  em 1,2 dicloroetano.

| $V/ml$ | $-Q_{obs}/J$ | $-\sum Q_{obs}/J$ |
|--------|--------------|-------------------|
| 90,00  | 0            | 0                 |
| 90,33  | 0,82         | 0,82              |
| 90,99  | 1,32         | 2,13              |
| 91,19  | 0,54         | 2,67              |
| 91,51  | 0,63         | 3,30              |
| 91,73  | 0,41         | 3,71              |
| 92,35  | 1,16         | 4,87              |
| 93,16  | 1,35         | 6,21              |
| 94,16  | 1,56         | 7,77              |
| 95,19  | 1,45         | 9,22              |
| 96,21  | 1,43         | 10,65             |
| 97,21  | 1,32         | 11,97             |
| 98,29  | 1,29         | 13,25             |
| 99,01  | 0,76         | 14,01             |
| 100,00 | 0,92         | 14,93             |

TABELA 41. Valores de  $V$ ,  $Q_{obs}$  e  $\sum Q_{obs}$  para a titulação de  $SbBr_3$   $1,12 \times 10^{-2} M$  com DMF  $1,01 M$  em 1,2- dicloroetano.

| $V/ml$ | $-Q_{obs}/J$ | $-\sum Q_{obs}/J$ |
|--------|--------------|-------------------|
| 90,00  | 0            | 0                 |
| 90,15  | 1,49         | 1,49              |
| 90,62  | 7,20         | 8,69              |
| 91,02  | 4,22         | 12,91             |
| 91,23  | 2,03         | 14,94             |
| 91,75  | 3,76         | 18,70             |
| 92,28  | 2,98         | 21,68             |
| 92,83  | 2,48         | 24,16             |
| 93,43  | 1,97         | 26,13             |
| 94,45  | 2,17         | 28,30             |
| 95,47  | 1,95         | 30,25             |
| 96,44  | 1,51         | 31,76             |
| 97,50  | 1,48         | 33,24             |
| 98,66  | 1,31         | 34,55             |
| 100,00 | 1,26         | 35,81             |

TA ILA 42. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\sum Q_{\text{obs}}$  para a titulação  
de  $\text{SbBr}_3$   $1,13 \times 10^{-2} \text{ M}$  com DMA  $1,33 \times 10^{-1} \text{ M}$   
em 1,2 - dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $-Q_{\text{obs}}/J$ | $-\sum Q_{\text{obs}}/J$ |
|---------------|---------------------|--------------------------|
| 90,00         | 0                   | 0                        |
| 90,35         | 1,04                | 1,04                     |
| 90,78         | 1,58                | 2,62                     |
| 91,32         | 1,96                | 4,58                     |
| 91,79         | 1,62                | 6,20                     |
| 92,29         | 1,95                | 8,15                     |
| 92,79         | 1,85                | 10,00                    |
| 93,27         | 1,70                | 11,70                    |
| 93,80         | 2,08                | 13,78                    |
| 94,30         | 1,92                | 15,70                    |
| 94,80         | 1,77                | 17,47                    |
| 95,34         | 1,80                | 19,27                    |
| 95,86         | 1,77                | 21,04                    |
| 96,37         | 1,68                | 22,72                    |
| 96,85         | 1,78                | 24,50                    |
| 97,54         | 1,74                | 26,24                    |
| 98,22         | 1,87                | 28,11                    |
| 98,87         | 1,66                | 29,77                    |
| 99,46         | 1,35                | 31,12                    |
| 100,00        | 1,17                | 32,29                    |

TABELA 43. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\sum Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbBr}_3$   $1,42 \times 10^{-2} \text{ M}$  com TMU  $1,67 \times 10^{-1}$  em 1,2 dicloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $-Q_{\text{obs}}/J$ | $-\sum Q_{\text{obs}}/J$ |
|---------------|---------------------|--------------------------|
| 90,00         | 0                   | 0                        |
| 90,33         | 1,62                | 1,62                     |
| 90,85         | 2,48                | 4,10                     |
| 91,29         | 1,98                | 6,08                     |
| 91,81         | 2,45                | 8,53                     |
| 92,31         | 2,24                | 10,77                    |
| 92,91         | 2,77                | 13,54                    |
| 93,40         | 2,04                | 15,58                    |
| 93,98         | 2,54                | 18,12                    |
| 94,67         | 2,76                | 20,88                    |
| 95,43         | 2,88                | 23,76                    |
| 96,20         | 2,59                | 26,35                    |
| 97,12         | 3,00                | 29,35                    |
| 98,12         | 2,78                | 32,13                    |
| 99,09         | 2,19                | 34,32                    |
| 100,00        | 1,66                | 35,98                    |

TABELA 44. Valores de  $V$ ,  $Q_{\text{obs}}$  e  $\sum Q_{\text{obs}}$  para a titulação de  $\text{SbBr}_3$   $1,31 \times 10^{-2} \text{ M}$  com TMU  $1,18 \text{ M}$  em 1,2 - di cloroetano.

| $V/\text{ml}$ | $-Q_{\text{obs}}/J$ | $-\sum Q_{\text{obs}}/J$ |
|---------------|---------------------|--------------------------|
| 90,00         | 0                   | 0                        |
| 90,22         | 5,58                | 5,58                     |
| 90,38         | 5,85                | 11,23                    |
| 90,98         | 16,32               | 27,55                    |
| 91,33         | 6,87                | 34,42                    |
| 91,77         | 6,29                | 40,71                    |
| 92,35         | 4,81                | 45,52                    |
| 93,46         | 4,94                | 50,46                    |
| 94,50         | 2,39                | 52,85                    |
| 95,13         | 0,67                | 53,52                    |
| 96,74         | 1,87                | 55,39                    |
| 97,76         | 0,49                | 55,88                    |
| 99,04         | 0,47                | 56,35                    |
| 100,00        | 0,16                | 56,51                    |

TABELA 45. Valores de  $V$ ,  $Q_{obs}$  e  $\sum Q_{obs}$  para a titulação de  $SbI_3$   $0,18 \times 10^{-2} M$  com DMF  $0,31 \times 10^{-1} M$  em 1,2 dicloroetano.

| $V/ml$ | $+ Q_{obs}/J$ | $+ \sum Q_{obs}/J$ |
|--------|---------------|--------------------|
| 90,00  | 0             | 0                  |
| 90,53  | 0,38          | 0,38               |
| 91,33  | 0,41          | 0,79               |
| 92,27  | 0,40          | 1,19               |
| 93,49  | 0,50          | 1,69               |
| 95,27  | 0,57          | 2,26               |
| 97,25  | 0,58          | 2,84               |
| 98,88  | 0,55          | 3,39               |
| 100,00 | 0,43          | 3,82               |

TABELA 46. Valores de  $V$ ,  $Q_{obs}$  e  $\sum Q_{obs}$  para a titulação de  $SbI_3$   $1,71 \times 10^{-3} M$  com DMA  $0,26 \times 10^{-1} M$  em 1,2 dicloroetano

| $V/ml$ | $+ Q_{obs}/J$ | $+ \sum Q_{obs}/J$ |
|--------|---------------|--------------------|
| 90,00  | 0             | 0                  |
| 90,08  | 0,08          | 0,08               |
| 90,38  | 0,27          | 0,35               |
| 91,02  | 0,33          | 0,68               |
| 92,01  | 0,37          | 1,05               |
| 93,14  | 0,43          | 1,48               |
| 94,21  | 0,39          | 1,87               |
| 95,73  | 0,44          | 2,31               |
| 96,94  | 0,45          | 2,76               |
| 98,67  | 0,45          | 3,21               |
| 100,00 | 0,43          | 3,64               |

TABELA 47. Valores de  $V$ ,  $q_{\text{obs}}$  e  $\sum q_{\text{obs}}$  para a diluição de  $\text{SbBr}_3$   $1,23 \times 10^{-2}$  M em 1,2- dicloroetano

| $V/\text{ml}$ | $+q_{\text{obs}} / \text{J}$ | $+ \sum q_{\text{obs}} / \text{J}$ |
|---------------|------------------------------|------------------------------------|
| 90,00         | 0                            | 0                                  |
| 90,80         | 0,87                         | 0,87                               |
| 91,72         | 0,95                         | 1,82                               |
| 92,51         | 0,87                         | 2,69                               |
| 93,36         | 0,84                         | 3,53                               |
| 94,17         | 0,84                         | 4,37                               |
| 95,03         | 0,79                         | 5,16                               |
| 95,80         | 0,73                         | 5,89                               |
| 96,92         | 0,85                         | 6,74                               |
| 97,92         | 0,83                         | 7,57                               |
| 98,93         | 0,83                         | 8,40                               |
| 100,00        | 0,88                         | 9,28                               |

TABELA 48. Valores de  $V$ ,  $q_{\text{obs}}$  e  $\sum q_{\text{obs}}$  para a diluição de  $\text{SbI}_3$   $1,73 \times 10^{-3}$  M em 1,2- dicloroetano

| $V/\text{ml}$ | $+q_{\text{obs}} / \text{J}$ | $+ \sum q_{\text{obs}} / \text{J}$ |
|---------------|------------------------------|------------------------------------|
| 90,00         | 0                            | 0                                  |
| 90,72         | 0,51                         | 0,51                               |
| 91,70         | 0,69                         | 1,20                               |
| 92,71         | 0,68                         | 1,88                               |
| 93,75         | 0,69                         | 2,57                               |
| 94,83         | 0,71                         | 3,28                               |
| 95,86         | 0,69                         | 3,97                               |
| 96,85         | 0,66                         | 4,63                               |
| 97,89         | 0,69                         | 5,32                               |
| 98,91         | 0,65                         | 5,97                               |
| 100,00        | 0,67                         | 6,64                               |

TABELA 49. Valores de  $V$ ,  $Q_{obs}$  e  $\sum Q_{obs}$  para a diluição de DMA  $1,37 \times 10^{-1}M$  em 1,2 -dicloroetano

| $V / ml$ | $+Q_{obs} / J$ | $+ \sum Q_{obs} / J$ |
|----------|----------------|----------------------|
| 90,00    | 0              | 0                    |
| 91,01    | 0,82           | 0,82                 |
| 92,02    | 0,81           | 1,63                 |
| 93,02    | 0,89           | 2,52                 |
| 94,11    | 0,96           | 3,48                 |
| 95,26    | 0,96           | 4,44                 |
| 96,43    | 0,94           | 5,38                 |
| 97,66    | 0,95           | 6,33                 |
| 98,85    | 0,90           | 7,23                 |
| 100,00   | 1,17           | 8,40                 |

TABELA 50. Valores de  $V$ ,  $Q_{obs}$  e  $\sum Q_{obs}$  para a diluição de THU  $1,67 \times 10^{-1}M$  em 1,2 - dicloroetano

| $V/ml$ | $+Q_{obs} / J$ | $+ \sum Q_{obs} / J$ |
|--------|----------------|----------------------|
| 90,00  | 0              | 0                    |
| 90,61  | 0,38           | 0,38                 |
| 91,76  | 0,54           | 0,92                 |
| 93,11  | 0,58           | 1,50                 |
| 94,84  | 0,68           | 2,18                 |
| 96,34  | 0,63           | 2,81                 |
| 98,11  | 0,58           | 3,39                 |
| 100,00 | 0,74           | 4,13                 |

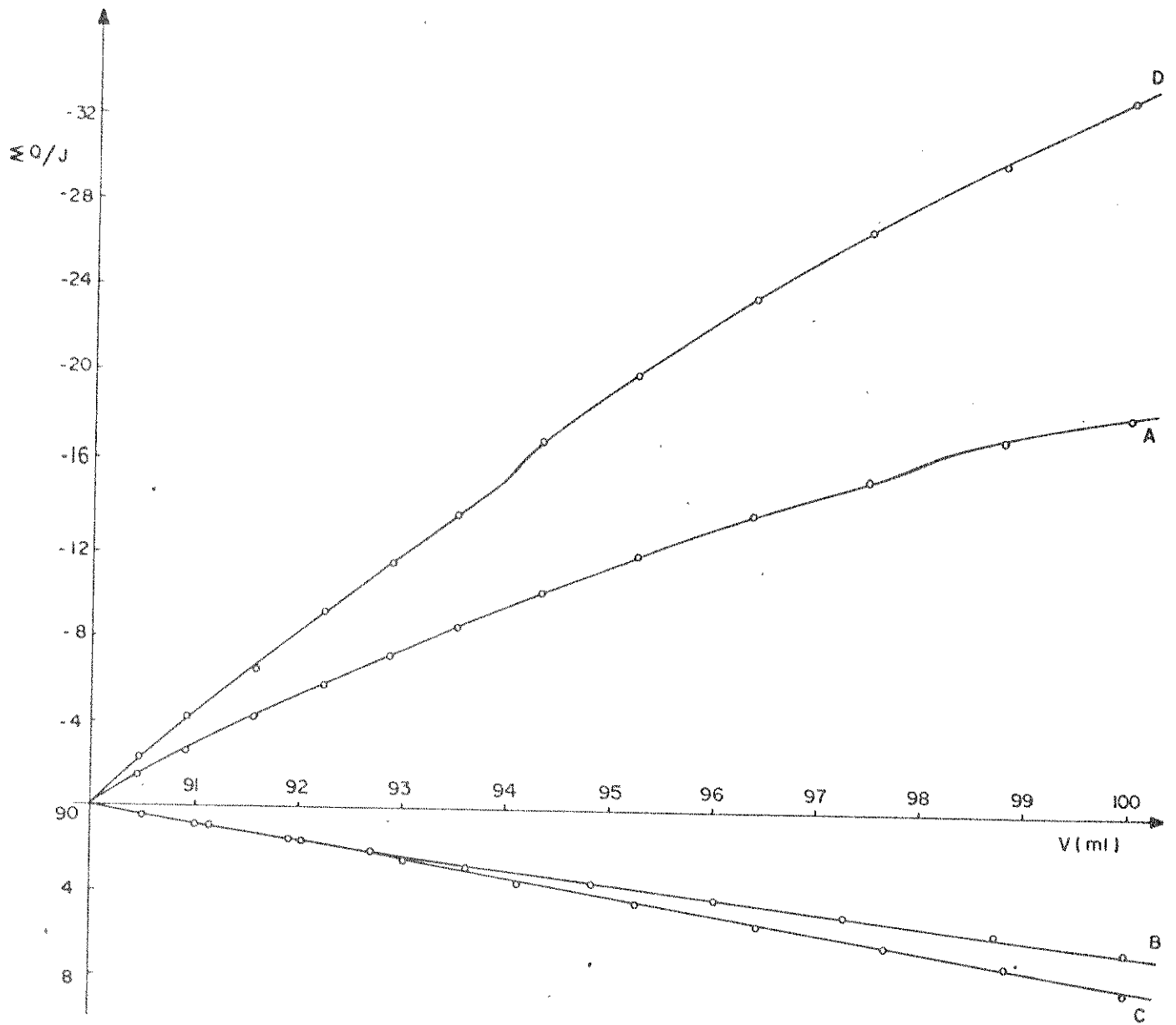


Fig. 16 : Titulação Calorimétrica de  $SbCl_3$  ( $1,10 \times 10^{-2} M$ ) com DMA (0,14 M) em 1,2 - dicloroetano

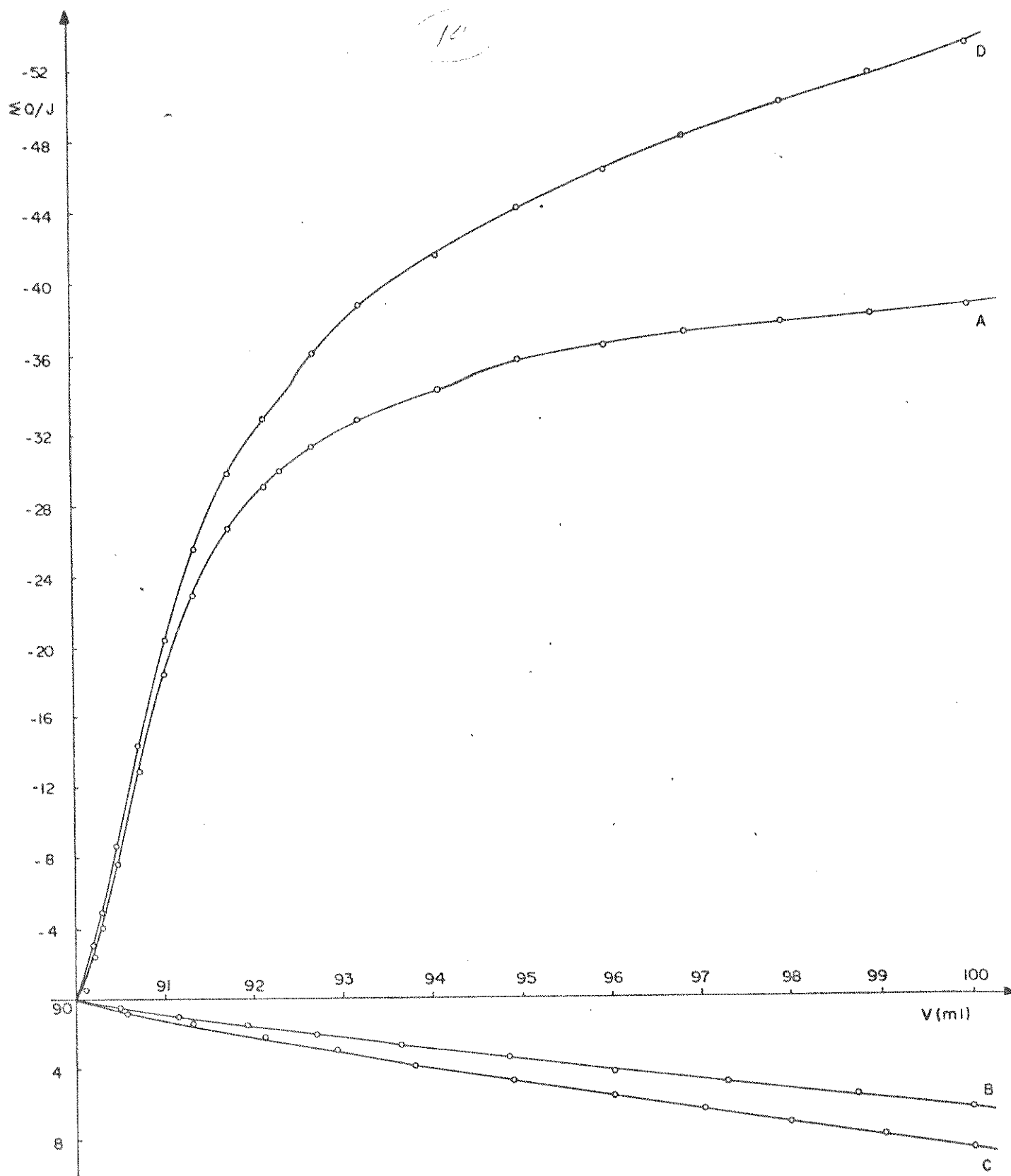


Fig. 17: Titulação Calorimétrica de  $SbCl_3$  ( $1,09 \times 10^{-2} M$ ) com DMA ( $0,97 M$ ) em 1,2 - dicloroetano.

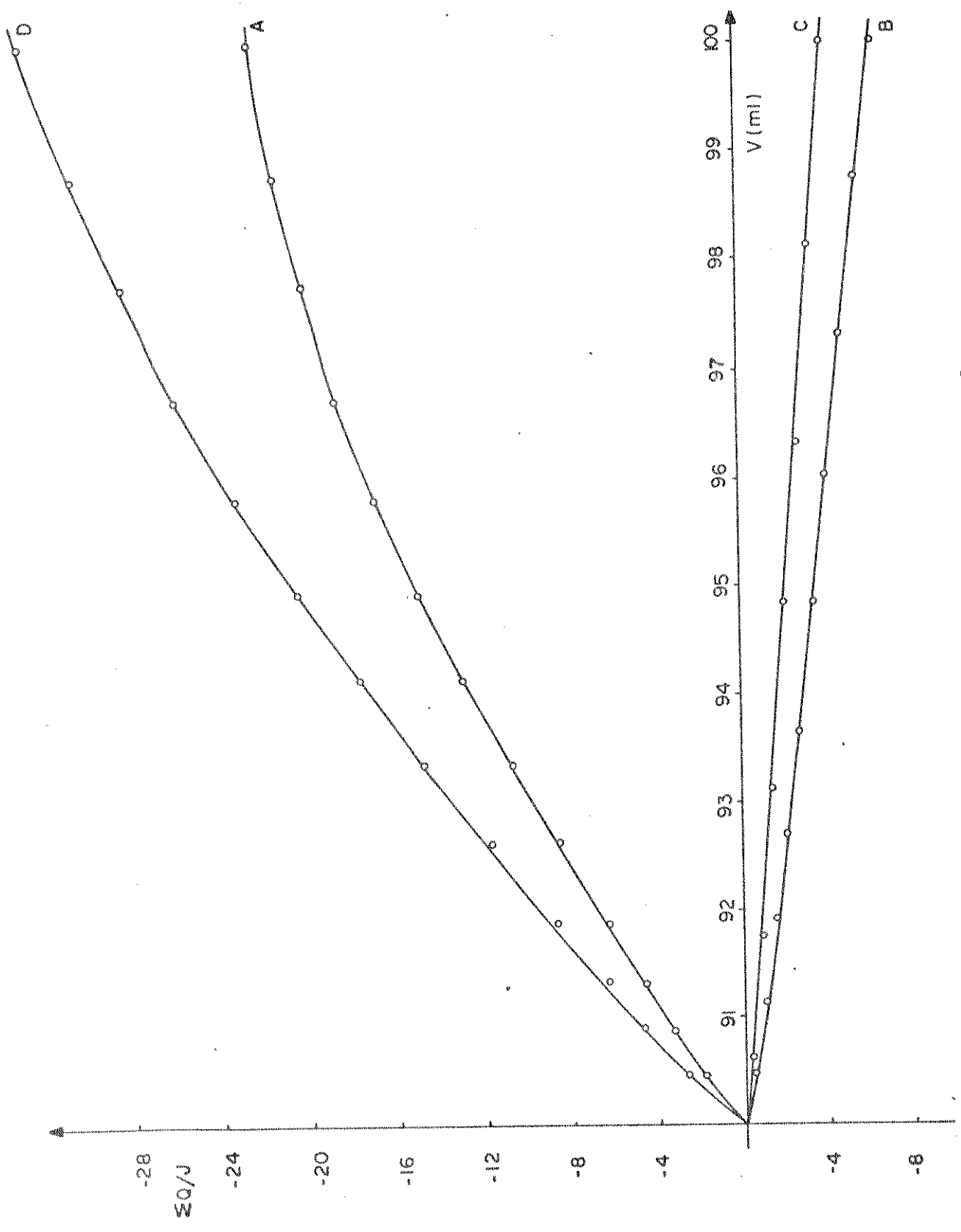


Fig. 18: Titulação Calorimétrica de  $SbCl_3$  ( $1,12 \times 10^{-2}$  M) com TMU (0,17 M) em 1,2 - dicloroetano.

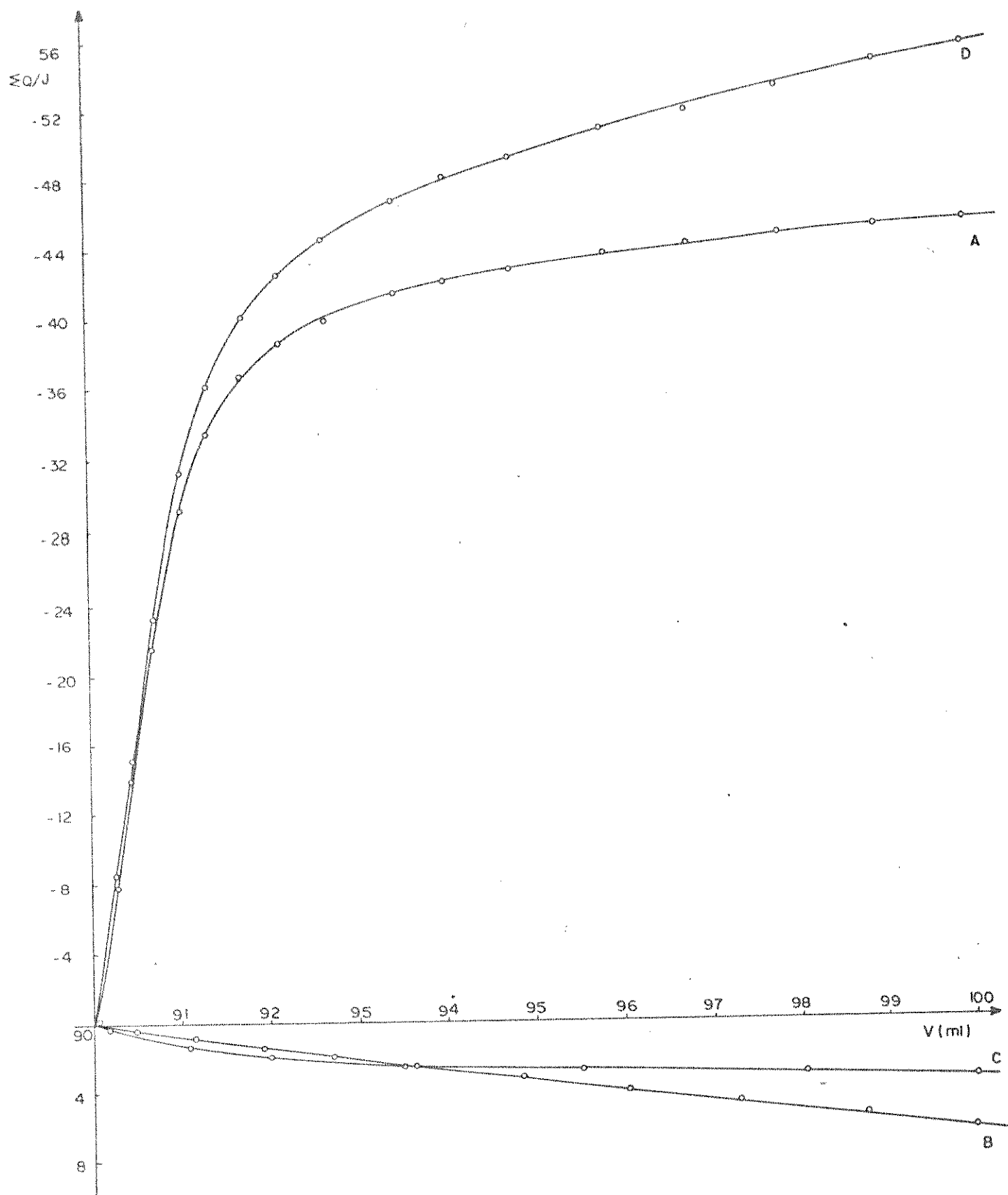


Fig. 19: Titulação Calorimétrica de  $SbCl_3$  ( $1,18 \times 10^{-2}$ )  
com HCl ( $1,13 M$ ) em dicloroetano.

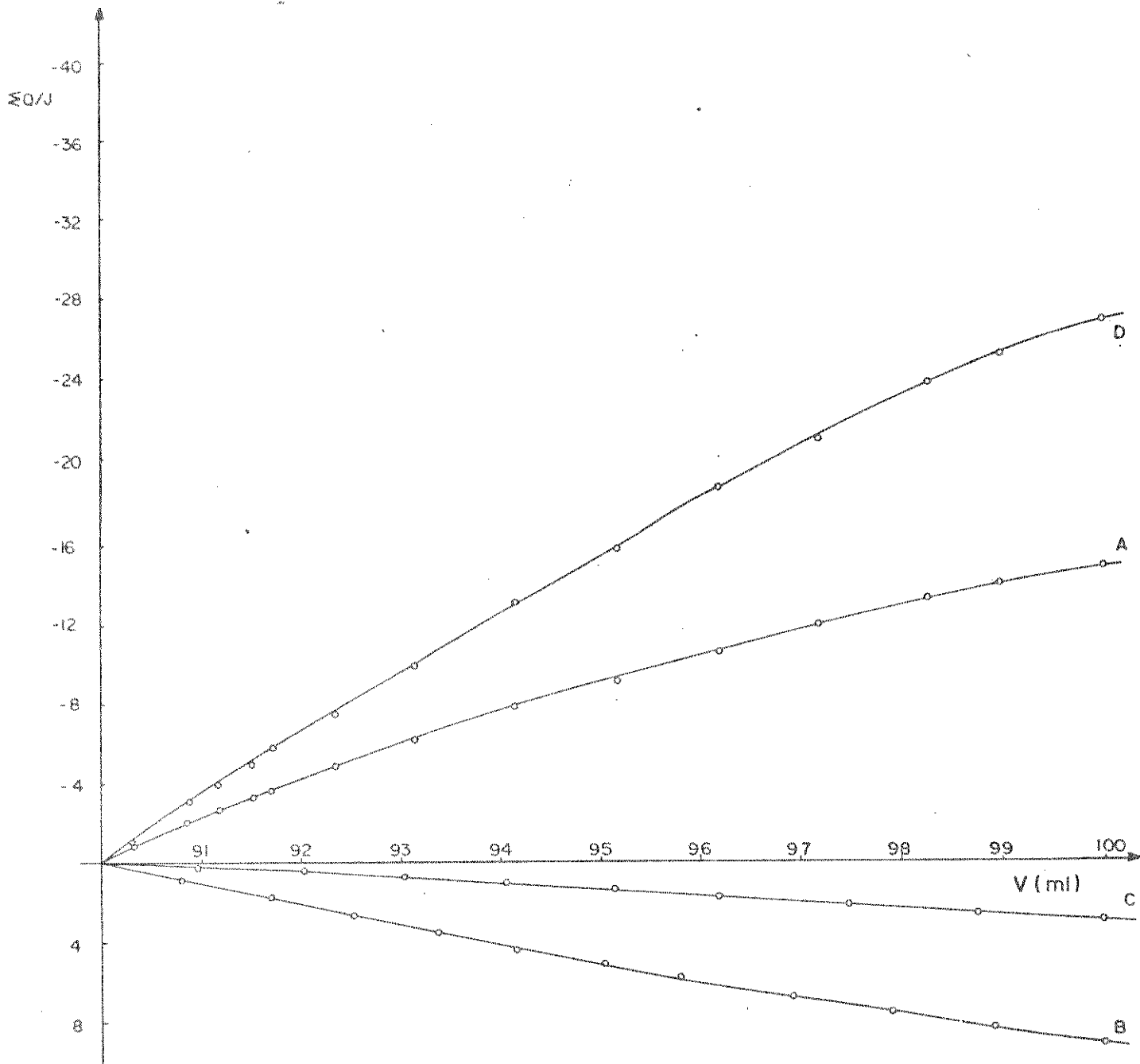


Fig. 20: Titulação Calorimétrica de  $\text{SbBr}_3$  ( $1,23 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) com DIF ( $0,14 \text{ M}$ ) em Dicloroetano.

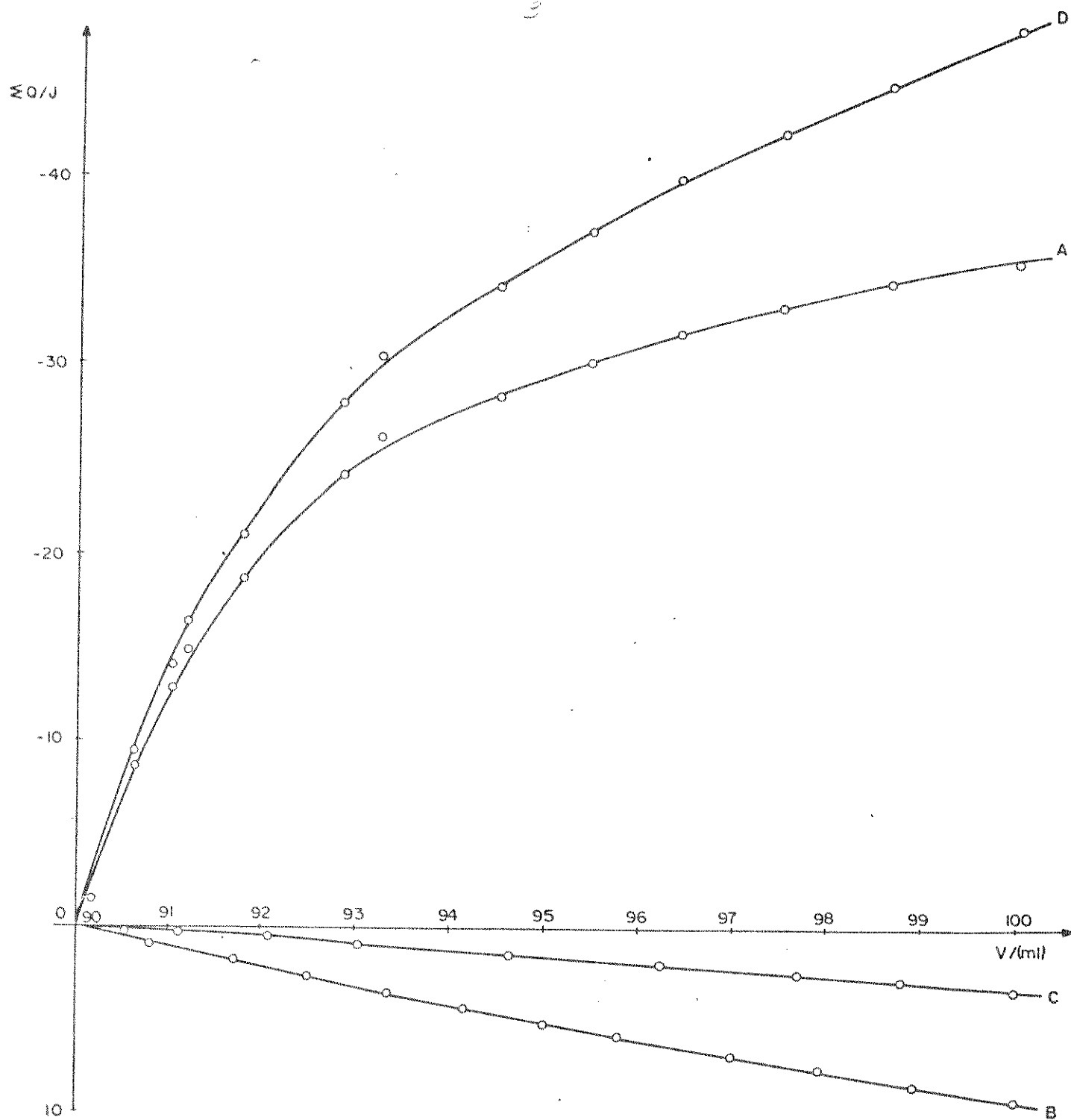


Fig. 21: Titulação Calorimétrica de  $SbBr_3$  ( $1,23 \times 10^{-2} M$ ) com DMF(1,12)M em 1,2 - dicloroetano.

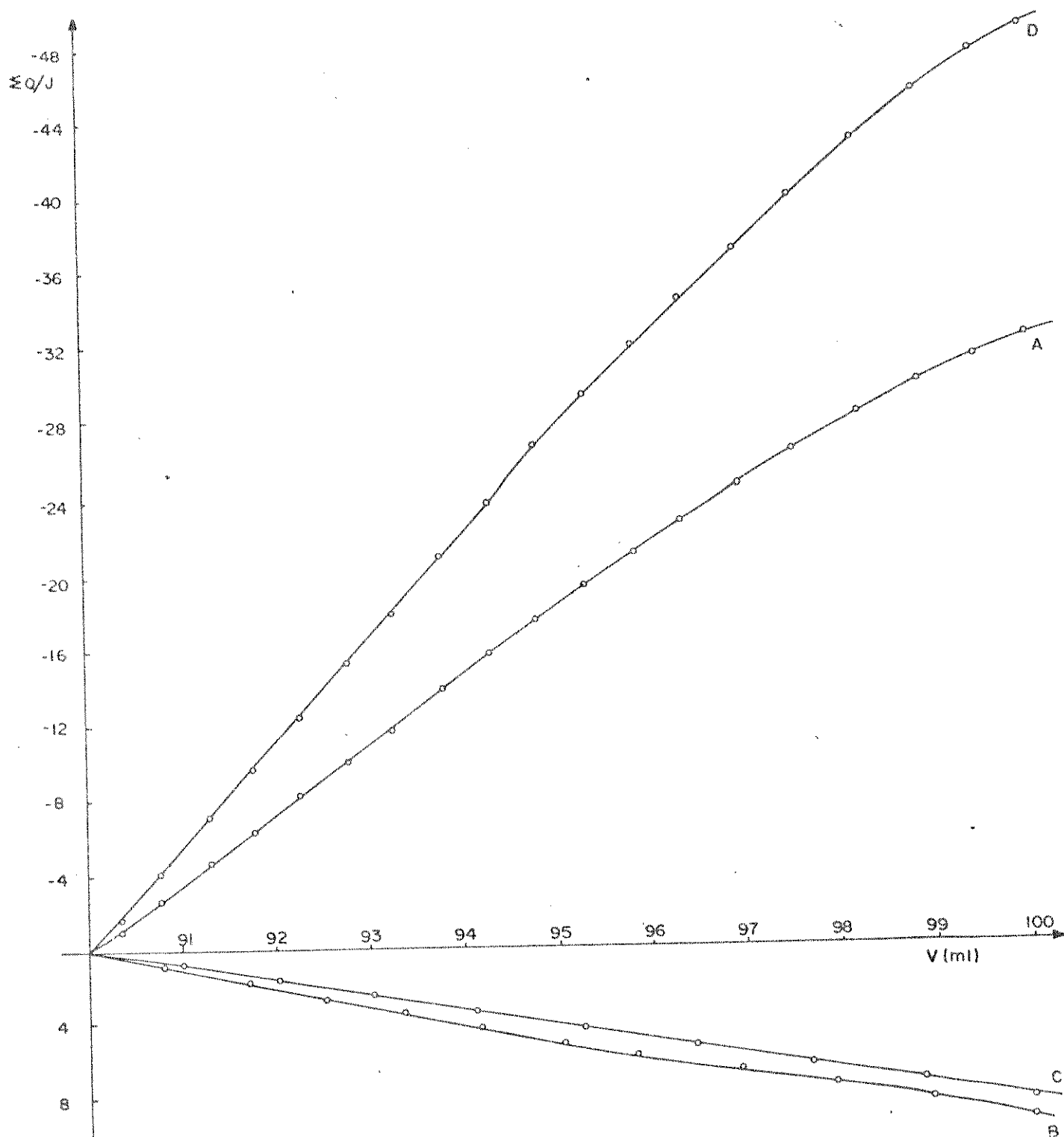


Fig. 22: Titulação Calorimétrica de  $\text{SbCl}_3$  ( $1,23 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) com  $\text{DPA}$  ( $0,14 \text{ M}$ ) em 1,2 - dicloroetano.

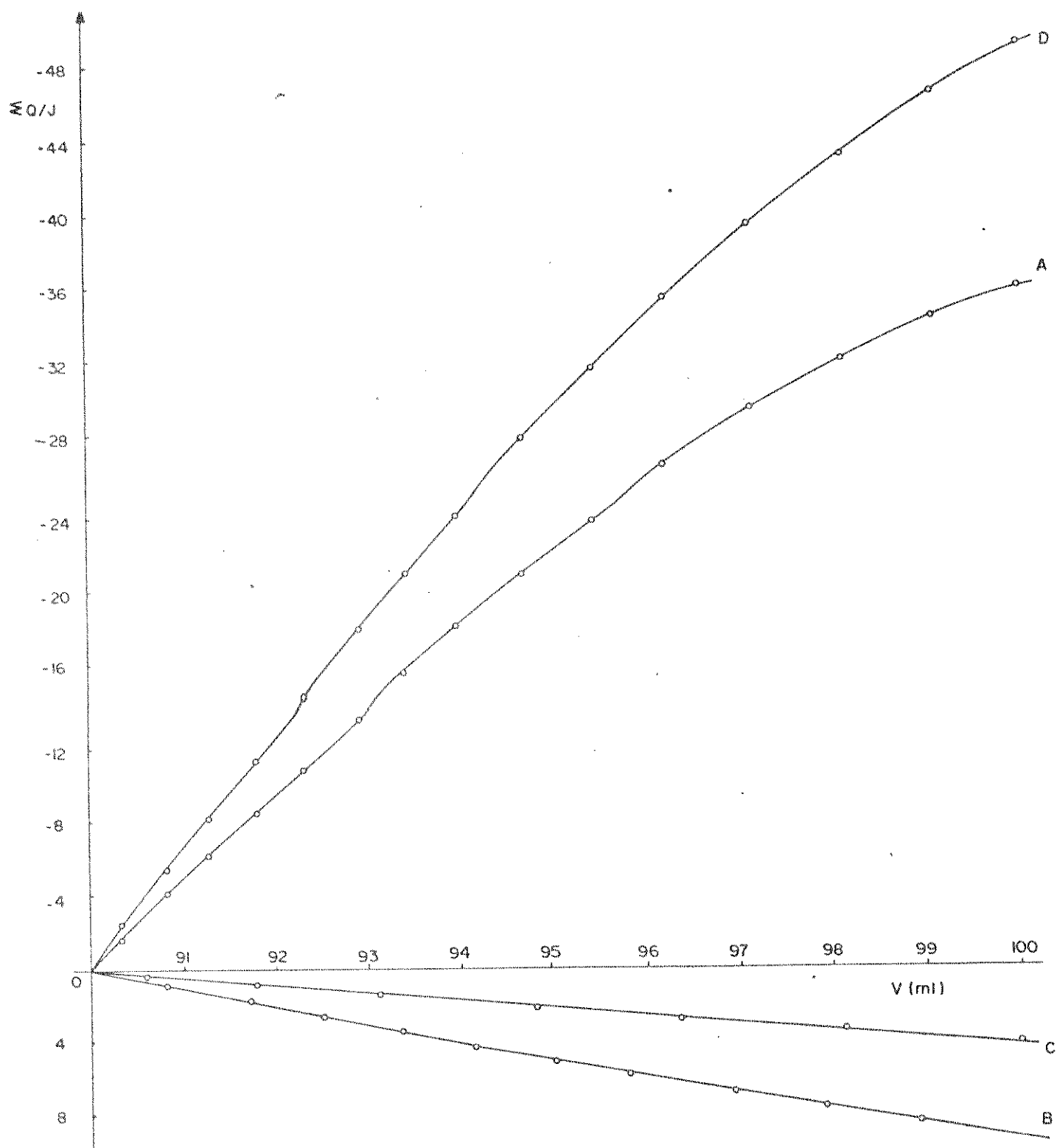


Fig. 23: Titulação Calorimétrica de  $SbBr_3$  ( $1,23 \times 10^{-2} M$ ) com THU ( $0,17 M$ ) em dicloroetano.

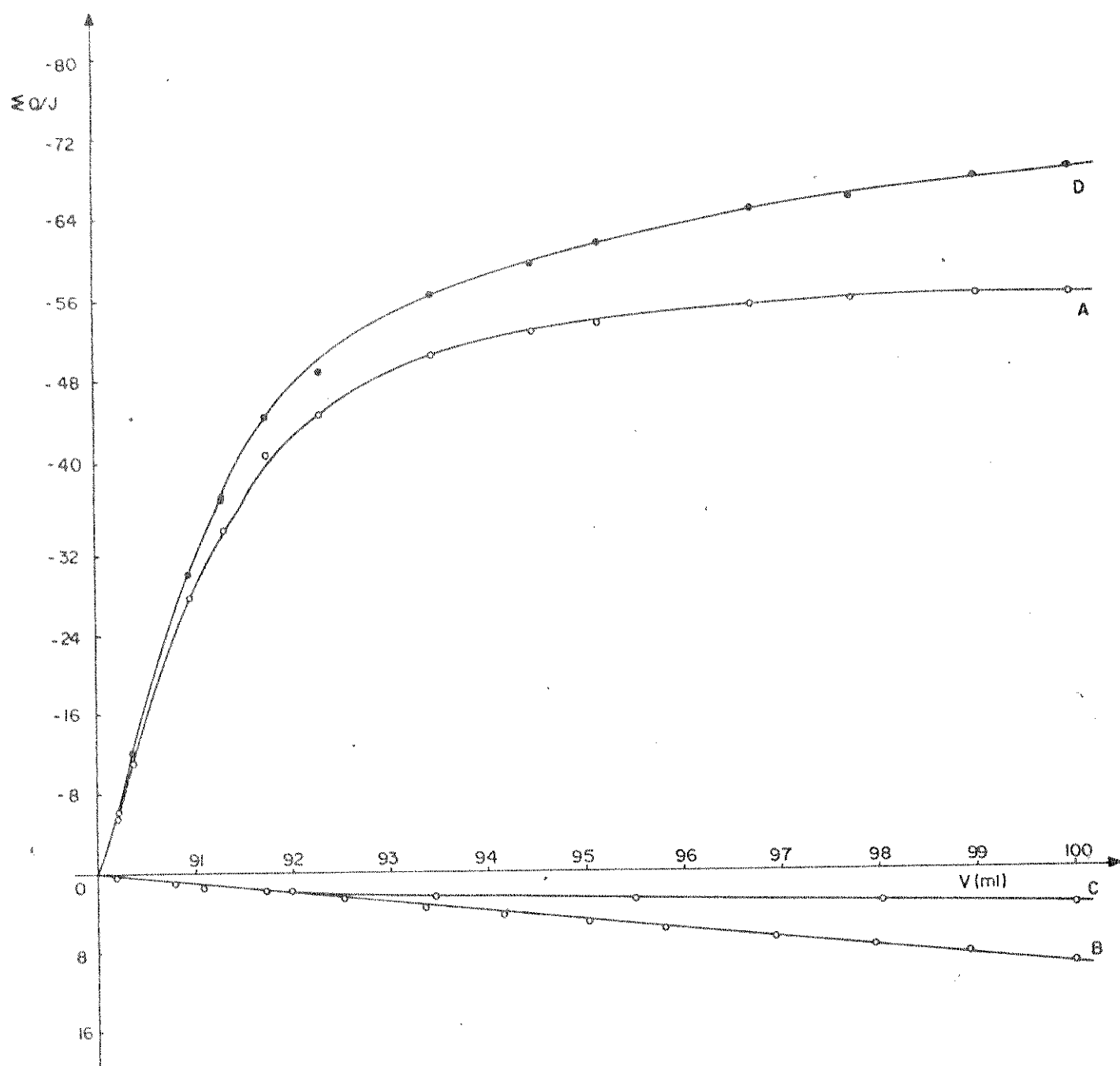


Fig. 24: Titulação Calorimétrica de  $\text{SbBr}_3$  ( $1,23 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) com TPU ( $1,18 \text{ M}$ ) em 1,2 - dicloroetano

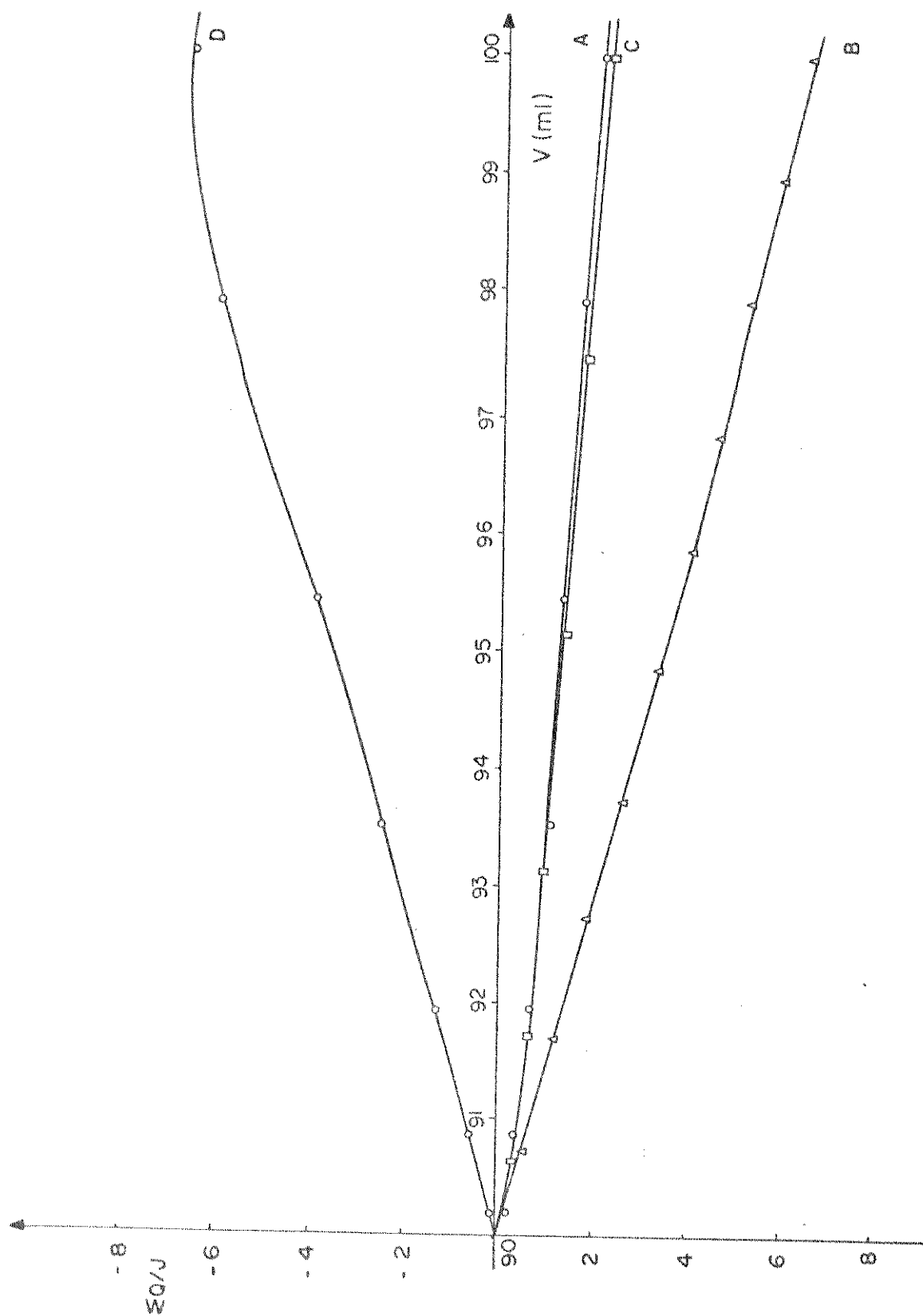


Fig. 25 : Titulação Calorimétrica de  $\text{SbI}_3$  ( $1,73 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) com DMF ( $0,16 \text{ M}$ ) em 1,2 - dicloroetano.

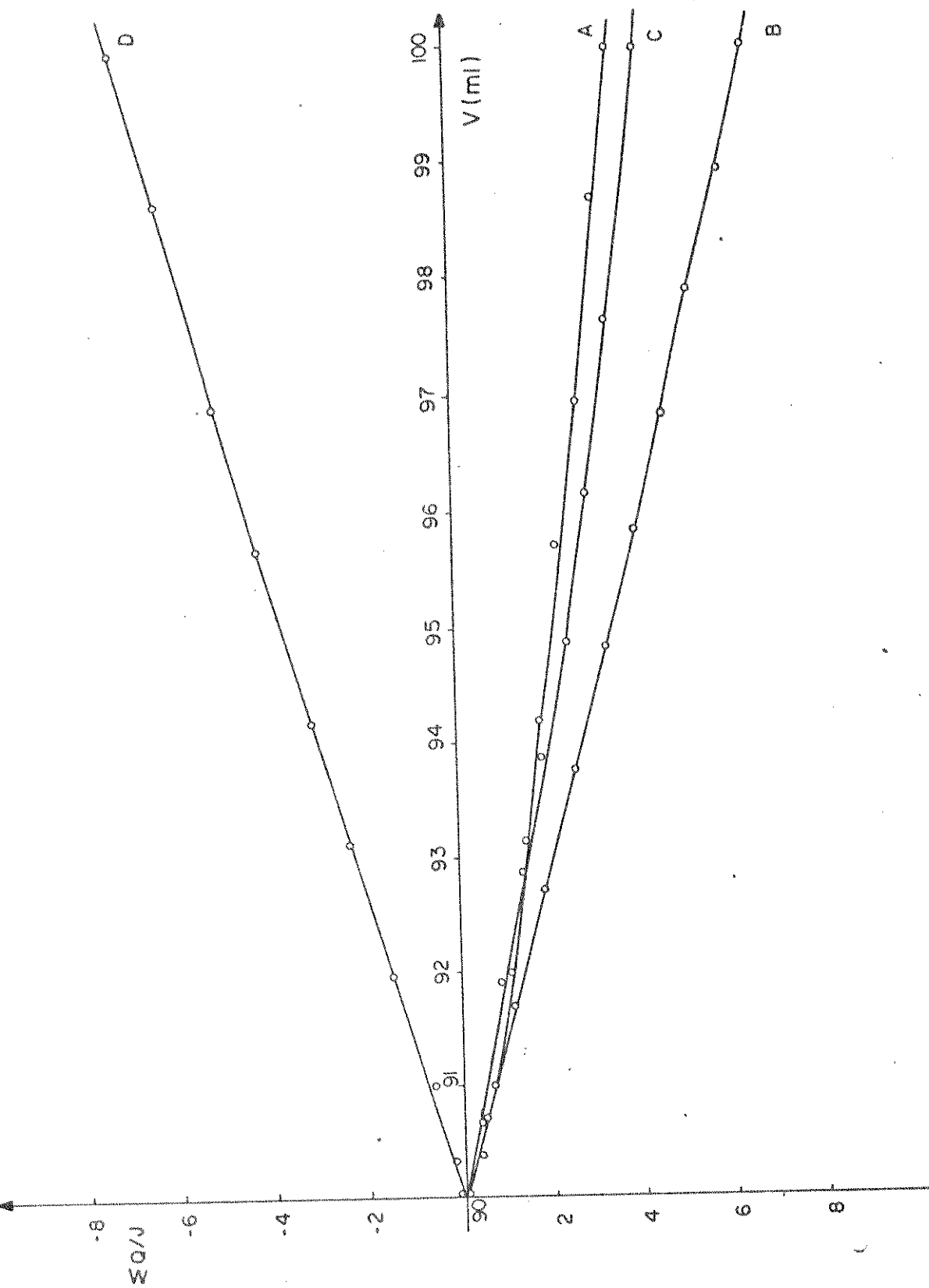


Fig. 26: Titulação Calorimétrica de  $\text{SbI}_3$  ( $1,73 \times 10^{-3} \text{ M}$ )  
Com DNA ( $2,57 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em 1,2 - dicloroetano.

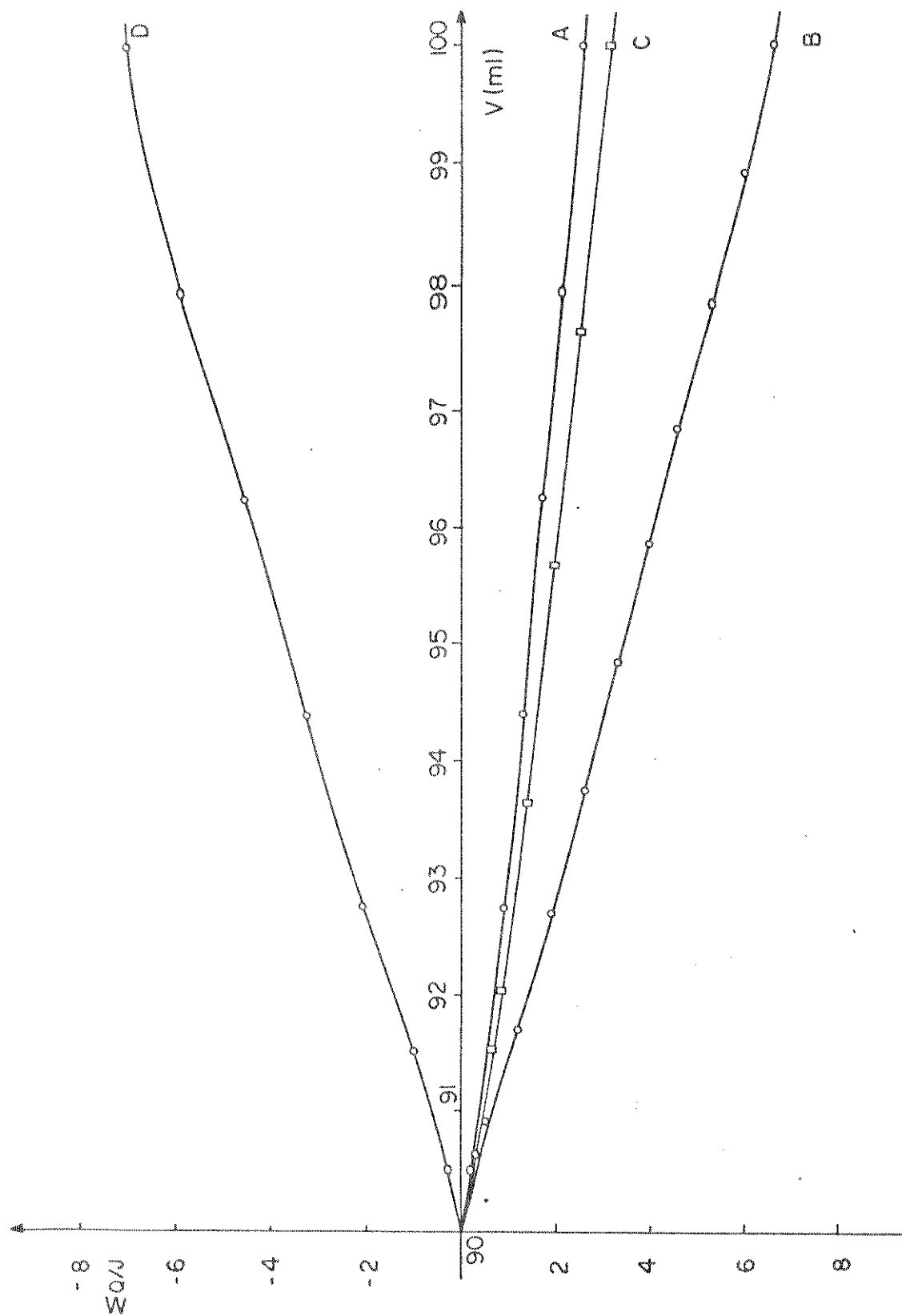


Fig. 27: Titulação Calorimétrica de  $\text{SbI}_3$  ( $1,73 \times 10^{-3} \text{ M}$ ) com TMU ( $2,25 \times 10^{-2} \text{ M}$ ) em 1,2 - dicloroetano.

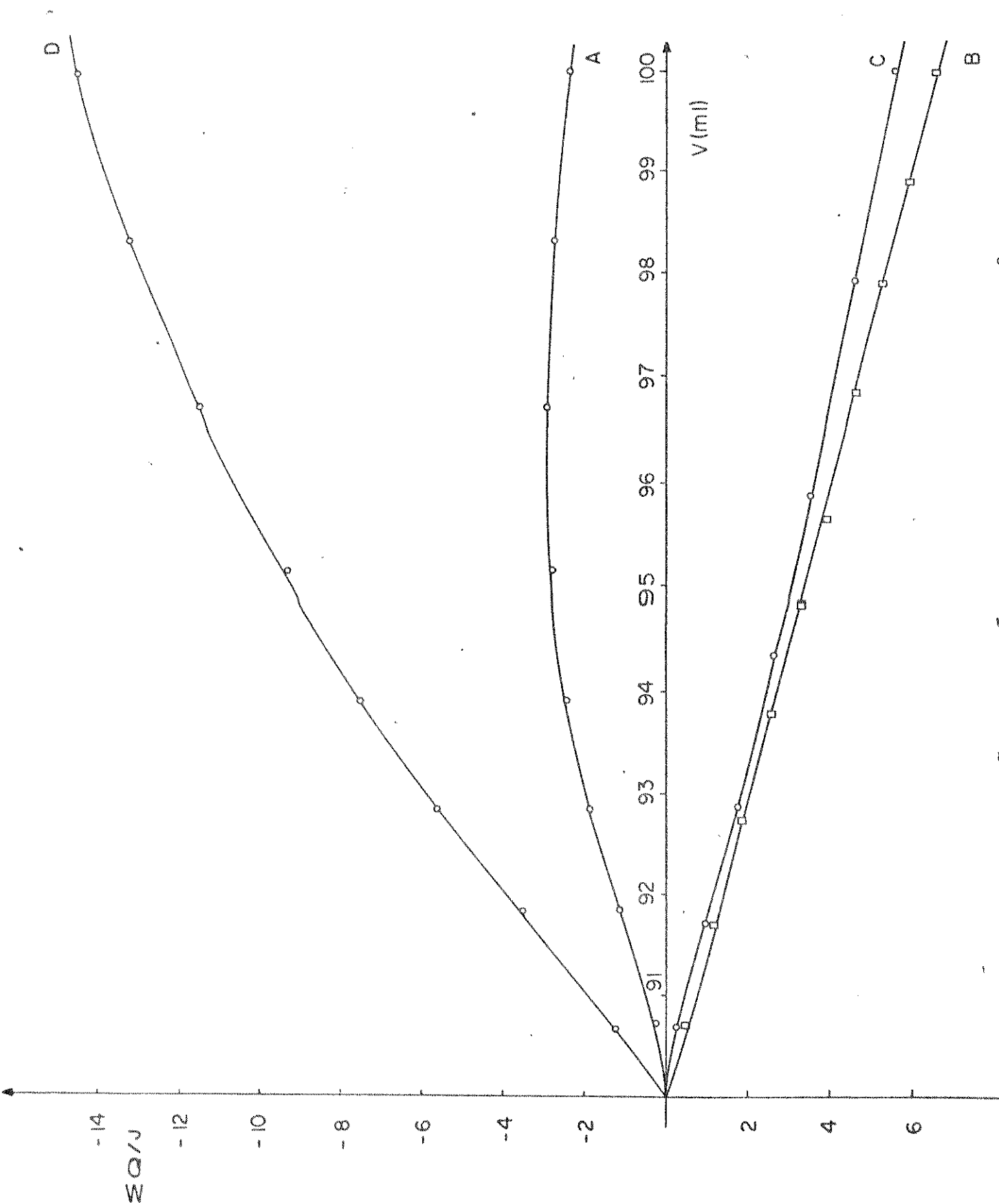


Fig. 28: Titulação Calorimétrica de  $\text{SbI}_3$  ( $1.73 \times 10^{-3} \text{ M}$ )

## BIBLIOGRAFIA

1. F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry – A Comprehensive Text", John Wiley & Sons, 3rd ed. London, pg. 367 (1972).
2. William B. Jensen, Chemical Reviews, 78, n° 1, 1 (1978).
3. P. Pascal, "Nouveau Traité de Chemie Minérale", Masson et Cie, Tome XI (1958).
4. J.C. Bailar Jr., H.J. Hemeléus, R. Nyholm and A.F. Trotman – Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon, Vol. 2, pg 578 (1973).
5. R.J. Gillespie, J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).
6. V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous-Solutions", Springer, New York (1968).
7. S.H. Mastin and R.R. Ryan, Inorg. Chem., 10, 1757 (1971).
8. R.R. Ryan and D.T. Cromer, Inorg. Chem., 11, 2322 (1972).
9. J.C. Dewan, A.J. Edwards, J.E. Guerchais and F. Petillon, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 2295 (1975).
10. G. Kiel and R. Engler, Chem. Ber., 107, 3444 (1974).
11. T. Bjorvatten, Acta. Chem. Scand., 20, 1863 (1966).
12. R. Hulme and J. Scrutton, J. Chem. Soc., A, 2448 (1968).
13. A. Demalde, A. Mangia, M. Nardelli, G. Pelizzi and M.E. Vidoni Tani, Acta Crystallogr., Sect. B, B28, 147 (1972).
14. G. Bombieri, G. Peyronel and I.M. Vezzosi, Inorg. Chim. Acta, 6, 349 (1972).
15. G.C. Pellacani, G. Peyronel, W. Malavasi and L. Menabue, J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1855 (1977).
16. M.J. Gallagher, D.P. Graddon and A.R. Sheikh, Thermochemica Acta, 27, 269 (1978).
17. M. Van Cauteren-Trevissen and Th. Zeegers-Huyskens, Inorg. Chim. Acta, 32, 33 (1979).

18. V.M. Schmidt, R. Bender und Ch. Burschka, Z. Anorg. Allg. Chem., 454, 160 (1979).
19. C. Airolidi, Inorg. Chem., 20, 998 (1981).
20. Gutmann, V. und H. Czuba, Monatsh. Chem., 100, 788 (1969).
21. K.D. Kopple, "Peptides and Amino Acids", Benjamin, New York, Cap. 1 (1966).
22. J.J. Lagowski, "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", Academic Press, vol. IV (1976).
23. J. Zabcky, "The Chemistry of Amides", Interscience Publishers, London (1970) Preface.
24. M. Schafer and C. Curran, Inorg. Chem., 5, 265 (1966).
25. G. Vicentini and J.E. Matos, An. Acad. Brasil. Ciênc., 48, 701 (1976).
26. R.G. Pearson, J. Am. Chem. Soc., 85, 3533 (1963).
27. S.J. Kuhn and J.S. McIntyre, Can. J. Chem., 43, 375 (1965).
28. R.C. Paul, S.C. Ahluwalia & S.S. Pahil, Indian J. Chem., 3, 300 (1965).
29. R.C. Paul and B.R. Sreenathan, Indian J. Chem., 4, 348 (1966).
30. D.N. Waters e Z. Kantarci, Chem. Abst., 87, 207, 500 (1977) e J. Raman Spectrosc., 6 (5), 251 (1977).
31. Ōton A. Oliveira, "Preparação, Caracterização e Termoquímica de adutos entre N,N-dimetilformamida com haletos de zinco (II), cádmio (II) e mercúrio (II)". Tese de Doutorado, Unicamp (1981).
32. C.D. Schulbach and R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc., 82, 4484 (1960).
33. R.C. Paul and S.L. Chadha, Indian J. Chem., 9, 175 (1971).
34. D. Schwartz, R. Heyer, J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1384 (1967).
35. W.E. Bull, S.K. Madan and J.E. Willis, Inorg. Chem., 2, nº 2, 303 (1963).
36. M. Herceg et J. Fischer, Acta Cryst. B30, 1289 (1974).

37. M. Ziegler, P. Barth and H. Winkler, *Angew. Chem. Internat. Edit.* 8, 980 (1969).
38. R.S. Drago and D.A. Wenz, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 526 (1962).
39. M.D. Josten and R.S. Drago, *J. Am. Chem. Soc.*, 84, 2037 (1962).
40. E.E. Yudovich, V.I. Zabalotskii, E.D. Levin, and K.I. Tikhonov, *Zh. Ob. Khimii*, 46, n° 12, 2700 (1976).
41. F.P. Gasparo and N.H. Kolodny, *J. Chem. Educ.*, 54, n° 4, 258 (1977).
42. V.E. Lindner, B. Perdikatsis und A. Thasitis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 402, 67 (1973).
43. G. Durgaprasad and C.C. Paiel, *Indian J. Chem.*, 12, 840 (1974).
44. R.C. Paul, N.C. Sharna, Y.P. Sahi, S.L. Chadha and A.K. Sharma, *Indian J. Chem.*, 13, 1191 (1975).
45. S.N. Kurskov, I.N. Ivleva, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya* n° 7, 1442 (1976).
46. E. Lindner and A. Thasitis, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, 9, 117 (1973).
47. J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N'-dimetila-cetamida e Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II" — Tese de Mestrado (1978).
48. J.A. Simoni, C. Airoidi e A.P. Chagas, *J. Chem. Soc. Dalton*, 156 (1980).
49. L.A. Ganyushin, I.P. Romm, E.N. Guryanova and R.R. Shijrina, *J. General Chem., USSR*, 50, 1739 (1980).
50. L.A. Ganyushin, I.P. Romm, E.N. Gur'yanova, E.S. Isaeva, V.M. Ryaboi, and E.S. Shcherbakova, *J. General Chem. USSR*, 50, 1735 (1980).
51. A. Luttringhaus and H.W. Dirksen, *Angew. Chem. Internat. Edit.*, 3, 260 (1964).
52. W. Mischler and C. Escherich, *Ber. Disch. Chem. Ges.*, 12, 1164 (1879).

53. R.C. Paul, H. Singh and S.L. Chadha, Indian J. Chem., 15A, 121 (1977).
54. M. Zarihrsson, Acta. Chem. Scand., 15, 1784 (1961).
55. G. Olofsson, Acta Chem. Scand., 18, 1022 (1964).
56. R.C. Aggarwal and P.P. Singhi, J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2185 (1964).
57. F.P. Assunção, "Síntese, Caracterização e Termoquímica de Adutos entre Metil, N,N'-Dimetil e Tetrametilurêia com Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II", Tese de Doutorado, Unicamp (1980).
58. C. Airolti and A.P. Chagas, F.P. Assunção, J.C.S. Dalton (1980).
59. F.P. Assunção, A.P. Chagas and C. Airolti, J. Chemie Phys., aceito para publicação.
60. G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarana and C. Patel, Bull. Chem. Soc. Japan, 44, 316 (1971).
61. Assunção, R.M.V. e Morita T., "Manual de Soluções Reagentes & Solventes", Editora Edgard Blücher Ltda (1968).
62. P.W. Schenk, "Handbook of Preparative Inorganic Chemistry", Georg Brauer, Vol. 1, 2a. edição.
63. J.J. Christensen, J. Ruckman, D.J. Eatough and R.M. Izatt, Thermochemica Acta, 3, 233 (1972).
64. D.J. Eatough, J.J. Christensen and R.M. Izatt, Thermochemica Acta, 3, 219 (1972); 3, 233 (1972).
65. I. Wadsø, Science Tools, The LKB Instrument Journal, 13, 33 (1966).
66. I. Grenthe, H. Ots and O. Ginstup, Acta Chem. Scand., 24, 1067 (1970).
67. G. Öjelund and I. Wadsø, Acta Chem. Scand., 22, 2691 (1968).
68. L. Nelander, Acta. Chem. Scand., 18, 973 (1964).
69. J.O. Hill, G. Öjelund, I. Wadsø, J. Chem. Term., 1, 111 (1969).
70. J.M. Sturtevant, J. Am. Chem. Soc., 77, 1495 (1955).

71. S.P. Datta, A.K. Grzybowski, B.A. Weston, J. Chem. Soc., 792 (1963).
72. R.G. Bates, H.B. Hetzer, J. Phys. Chem., 65, 667 (1961).
73. Woodhead, Paabo, Robinson and Bates, J. Res. Natl. Bur. Stand., 69A, 263 (1965).
74. S.A. Bernhard, J. Biol. Chem., 218, 961 (1956).
75. J.J. Christensen, D.P. Wrathall and R.M. Izatt, Anal. Chem., 40, 175 (1968).
76. R.G. Bates and G.D. Pinching, J. Res. Natl. Bur. Stand., 43, 519 (1949).
77. P.L.O. Volpe, "Estudo Termodinâmico da Interação de Ions Lantanídeos III e Ânion Cloreto em N,N-Dimetilacetamida", Tese de Doutorado, I.Q., Unicamp (1978).
78. W.F. Koch, D.L. Biggs and H. Diehl, Talanta, 22, 637 (1975).
79. Manual do Sistema Calorimétrico LKB-8700, LKB Produkter A.B. Bromma, Suécia.
80. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).
81. J. Jordan, "Treatise on Analytical Chemistry", Part I, Interscience, New York, cap. 86.
82. J. Jordan, "New Developments in Titrimetry, Vol. 2, Copyright, New York, pg 48-62 (1974).
83. Sutton, G.J., Australian J. Chem., 101, 1 (1970).
84. Roger, W.R., Wilkins, C.J., Inorg. Chem., 3, 500 (1964).
85. Gutmann, V., "Ionic and Redox Equilibria in Donor Solvents", Springer-Verlag Berlin Heidelberg, New York (1972).
86. Spaziante, P., Gutmann, V., Inorg. Chim. Acta, 5, 273 (1971).
87. William B. Jensen, Chemical Reviews, 78, nº 1, 1 (1978).
88. Gutmann, V., Chimia, 23, 285 (1969).
89. Gutmann, V., Rec. Chem. Progr., 30, 169 (1969).