

*Este exemplar corresponde a
redução final da Tese defendida por
Antonio G. de Souza e Aprovada por
Comissão Julgadora
Campus, julho de 1986
Clara Dili*

TERMOQUÍMICA DE QUELATOS DE DIALQUILDITIO
CARBAMATOS ENVOLVENDO FÓSFORO, ARSÊNIO, AN
TIMÔNIO E BISMUTO TRIVALENTES. ALGUNS ASPEC
TOS TERMOQUÍMICOS DE ALCÓXIDOS E DE TRIS(DI
ETILAMIDO) DE ARSÊNIO (III).

Antonio Gouveia de Souza

Tese de Doutorado

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TERMOQUÍMICA DE QUELATOS DE DIALQUILDI
TIOCARBAMATOS ENVOLVENDO FÓSFORO, AR
SÊNIO, ANTIMÔNIO E BISMUTO TRIVA
LENTES. ALGUNS ASPECTOS TERMO
QUÍMICOS DE ALCÓXIDOS E
DE TRIS(DIETILAMIDO)
DE ARSÊNIO (III).

ANTONIO GOUVEIA DE SOUZA

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI

CAMPINAS (SP) - 1986

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Agradeço ainda:

- à Universidade Federal da Paraíba, pela liberação para a realização deste trabalho;
- à direção do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas;
- à CAPES/PICD/UNICAMP pelas bolsas de estudo concedidas;
- aos professores Drs. Pedro Oliver Dunstan Lozano, José de Alencar Simoni, Aécio Pereira Chagas e Pedro Luiz Onofre Volpe pelas discussões e sugestões;
- a minha esposa Fátima pela paciência e presteza durante o trabalho datilográfico;
- ao amigo José Geraldo de Paiva Espínola pelo incentivo e ajuda prestada nos primeiros passos deste trabalho;
- aos colegas do Departamento de Química da UFPb pela amizade;
- ao amigo Marcos Antonio de Medeiros Melo pelo apoio durante a realização deste trabalho;
- aos colegas Antonio Bezerra, Afonso Sena, Beth, Edemir, Edésio, Edgar, J^{únior}, Luiz Carlos, Rita, Valdinete e Vânia por compartilharemos dos momentos de tristezas e alegrias;
- aos professores e funcionários do Instituto de Química da UNICAMP que direta ou indiretamente colaboraram na realização deste trabalho.

ÍNDICE

	página
1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Elementos do Grupo VA e Seus Haletos.....	1
1.2. Ditiocarbamatos e Seus Complexos.....	5
1.3. Desenvolvimento do Campo Envolvendo Comple xos de Ditiocarbamatos.....	13
1.3.1. Calorimetria de Complexos Metálicos de Ditiocarbamatos.....	17
1.4. Alcóxidos e Dialquilamidos Metálicos.....	22
1.5. Referências Bibliográficas.....	24
2. OBJETIVOS.....	30
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	32
3.1. Purificação dos Solventes.....	32
3.2. Preparação e Purificação dos Reagentes.....	33
3.3. Preparação e Purificação dos Produtos.....	36
3.4. Análises Elementares.....	41
3.4.1. Características Gerais dos Compostos.....	41
3.4.2. Análise de Cloreto.....	42
3.4.3. Análise de Nitrogênio.....	43
3.4.4. Análise de Hidrogênio, Carbono e Ni trogênio.....	43
3.5. Determinação dos Intervalos de Fusão.....	43
3.6. Determinação dos Intervalos de Ebulição.....	45
3.7. Espectrofotometria na Região do Infraver melho.....	45
3.8. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nu clear.....	46

Arsênio (III).....	89
4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	96
4.8. Medidas Espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear.....	110
4.9. Entalpia Padrão Molar dos Processos de Dissolução.....	114
4.10. Entalpia Padrão Molar de Reação.....	126
4.11. Entalpia Padrão Molar de Formação.....	132
4.11.1. Determinação em Fase Sólida para os Quelatos.....	132
4.11.1.1. Entalpia Padrão Molar de Formação do Cloridrato de Di-n-butilamina em Fase Sólida...	138
4.11.2. Determinação em Fase Líquida para os Alcóxidos.....	143
4.11.2.1. Entalpia Padrão Molar de Formação do Tris(diethylamido) de Arsênio (III) em Fase Líquida.....	144
4.12. Entalpia Padrão Molar de Sublimação dos Quelatos.....	147
4.12.1. Entalpia Padrão Molar de Fusão dos Quelatos.....	148
4.12.2. Entalpia Padrão Molar de Vaporização dos Quelatos.....	150
4.12.3. Capacidades Caloríficas Padrão dos Quelatos em Fase Sólida e Líquida.....	164
4.12.4. Capacidades Caloríficas Padrão dos Que	

latos em Fase Gasosa.....	166
4.12.5. Determinação da Entalpia Padrão Molar de Sublimação dos Quelatos.....	171
4.13. Entalpia Padrão Molar de Vaporização do Tri- n-butóxido e do Tris(dietilamido) de Arsênio (III).....	171
4.13.1. Para o Tri-n-butóxido de Arsênio (III).....	171
4.13.2. Para o Tris(dietilamido) de As (III).	177
4.14. Entalpia Padrão Molar de Formação em Fase Ga sosa.....	181
4.14.1. Para os Quelatos.....	182
4.14.2. Para os Alcóxidos de Arsênio (III)...	182
4.14.3. Para o Tris(dietilamido) de Arsênio (III).....	184
4.15. Entalpia Padrão Molar Média de Dissociação da Ligação Metal-Enxofre dos Quelatos.....	184
4.15.1. Parâmetros Homolíticos.....	185
4.15.1.1. Determinação da Entalpia Pa drão Molar de Formação do Radical Di-n-butilditiocar bamato em Fase Gasosa.....	186
4.15.2. Parâmetros Heterolíticos.....	189
4.15.2.1. Determinação das Entalpias Padrão Molar de Formação dos Ânions Dietil e Di-n-bu tilditiocarbamato em Fase Gasosa.....	189

4.16. Entalpia Padrão Molar Média de Dissociação da Ligação Arsênio-Oxigênio dos Alcôxidos de Ar sênio (III).....	199
4.16.1. Determinação da Entalpia Padrão Molar de Formação em Fase Gasosa do Radical Tri-n-butóxido.....	200
4.17. Entalpia Padrão Molar Média de Dissociação da Ligação Arsênio-Nitrogênio do Tris(dietyl amido) de Arsênio (III).....	205
4.18. Referências Bibliográficas.....	206
5. CONCLUSÕES.....	213
6. APÊNDICE A.....	215
7. APÊNDICE B.....	235
8. APÊNDICE C.....	240
9. APÊNDICE D.....	249

ÍNDICE DAS FIGURAS

INTRODUÇÃO.	página
Figura 1 - Algumas reações importantes do PCl_3	4
Figura 2 - Estrutura do N,N-(2-hidroetil)ditiocarbamato.....	6
Figura 3 - Estrutura do ácido ditiocarbâmico di-n-substituído.....	6
Figura 4 - Formas canônicas do ânion ditiocarbamato complexado.....	8
Figura 5 - Estrutura do $\text{As}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$	11
Figura 6 - Esquema de reações de aminometalação em $\text{As}(\text{Net}_2)_3$	12
PARTE EXPERIMENTAL.	
Figura 1 - Sistema de vácuo ou nitrogênio seco.....	37
Figura 2 - Aparelho para destilação de amônia.....	44
Figura 3 - Sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1.....	48
Figura 4 - Ampola aberta e fechada.....	49
Figura 5 - Parte básica do calorímetro exploratório diferencial.....	55
RESULTADOS E DISCUSSÃO.	
Figura 1 - Curva termogravimétrica do quelato $\text{P}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$	72
Figura 2 - Curva termogravimétrica do quelato $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$	73
Figura 3 - Curva termogravimétrica do quelato $\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}})_3$	74

Figura 4	- Curva termogravimétrica do quelato $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	75
Figura 5	- Curva termogravimétrica do sal $ (\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2) $	76
Figura 6	- Curva termogravimétrica do sal $ (\text{Bu}_2^n\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n) $	77
Figura 7	- Curva termogravimétrica do cloridrato $\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}$	78
Figura 8	- Curva termogravimétrica do cloridrato $\text{Bu}_2^n\text{NH}_2\text{Cl}$	79
Figura 9	- Mecanismo proposto para decomposição térmica dos quelatos dietilditioicarbamato de As(III), Sb(III) e Bi(III).....	81
Figura 10	- Esquema genérico de fragmentação para os quelatos dialquilditioicarbamatos.....	88
Figura 11	- Espectro de massa de $ (\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2) $	90
Figura 12	- Espectro de massa de $ (\text{Bu}_2^n\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n) $	92
Figura 13	- Espectro de massa do quelato $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	93
Figura 14	- Espectro de massa do quelato $\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	94
Figura 15	- Diagrama proposto para fragmentação dos alcóxidos.....	95
Figura 16	- Espectro de massa de $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	97
Figura 17	- Formas ressonantes do agrupamento dialquilditioicarbamato.....	100
Figura 18	- Formas ressonantes propostas para os ligantes ditioicarbamatos na coordenação....	100
Figura 19	- Espectro infravermelho de $ (\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2) $	101

Figura 20 - Espectro infravermelho de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$...	105
Figura 21 - Espectro infravermelho de $\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$...	106
Figura 22 - Espectro infravermelho de $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	109
Figura 23 - Espectro de ressonância magnética protônica de $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	111
Figura 24 - Processo de dissolução de $\text{BiCl}_3(\text{s})$ em acetona a 298,15K (processo exotérmico).....	116
Figura 25 - Processo de dissolução de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3(\text{s})$ em uma solução de $(\text{Bu}_2^n\text{NH}_2\text{Cl} + \text{Acetona})$ a 298,15K (processo endotérmico).....	117
Figura 26 - Gráfico resultante das medidas calorimétricas de dissolução do $\text{BiCl}_3(\text{s})$ em acetona a 298,15K.....	119
Figura 27 - Gráfico resultante das medidas calorimétricas de dissolução do $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3(\text{s})$ em uma solução de $(\text{Bu}_2^n\text{NH}_2\text{Cl} + \text{Acetona})$ a 298,15K.....	120
Figura 28 - Curva de transição referente à fusão do índio metálico.....	151
Figura 29 - Curva de transição para fusão do $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	152
Figura 30 - Termograma apresentando o processo de fusão e de pseudo-vaporização do $\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	154
Figura 31 - Esquema representativo para cálculo de $C_p^\ominus$ pelo método de O'Neill.....	164
Figura 32 - Determinação de $C_p^\ominus$ em fase sólida.....	167
Figura 33 - Determinação de $C_p^\ominus$ em fase líquida.....	168

Figura 34 - Curva referente ao processo de vaporiza ção do $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	176
Figura 35 - Curva referente ao processo de transição do Índio metálico.....	179
Figura 36 - Curva referente ao processo de vaporiza ção do $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$	180
Figura 37 - Variação da entalpia padrão molar média de dissociação da ligação metal-enxofre em função da distância de ligação.....	196
Figura 38 - Influência da massa atômica do metal na entalpia padrão de atomização dos metais, na $\bar{D}(\text{M-S})$ nos quelatos de dietil e di-n- butilditlocarbamato.....	197

ÍNDICE DAS TABELAS

INTRODUÇÃO.	página
Tabela 1 - Dialquilditioicarbamatos metálicos.....	16
PARTE EXPERIMENTAL.	
Tabela 1 - Entalpia padrão molar de dissolução do THAM em 100 cm ³ de HCl 0,1M a 298K.....	51
RESULTADOS E DISCUSSÃO.	
Tabela 1 - Intervalos de fusão observados experimen talmente e os da literatura. Comportamen to dos compostos com relação à umidade atmosférica.....	63
Tabela 2 - Intervalos de ebulição e comportamento em relação à umidade atmosférica.....	64
Tabela 3 - Resultados das análises elementares.....	65
Tabela 4 - Resultados termogravimétricos dos quela tos de dietilditioicarbamato.....	66
Tabela 5 - Resultados termogravimétricos dos quela tos de di-n-butilditioicarbamato.....	67
Tabela 6 - Resultados termogravimétricos dos ligan tes de dietil e di-n-butilditioicarbamato e dos cloridratos de dietil e di-n-butil amina.....	68
Tabela 7 - Fragmentos observados nos espectros de massa com as respectivas razões massa/car ga e as suas (intensidades relativas) a 70 eV, para os quelatos de dietil e di-n-butilditioicarbamato.....	85

Tabela 8 - Fragmentos observados nos espectros de massa com as respectivas razões massa/carga e as suas (intensidades relativas) a 70 eV, para os ligantes dietil e di-n-butilditio carbamato.....	87
Tabela 9 - Fragmentos obtidos no espectro de massa com as respectivas razões massa/carga e as (intensidades relativas) a 70 eV, para os alcóxidos.....	91
Tabela 10 - Principais bandas de absorção no infravermelho dos dialquilditio carbamatos de dialquilamônio e dietilditio carbamatos de sódio (cm^{-1}).....	99
Tabela 11 - Principais bandas observadas no espectro infravermelho dos quelatos de dietil e di-n-butilditio carbamato (cm^{-1}).....	103
Tabela 12 - Dados de ressonância magnética nuclear prótonica a 60 Hz, em CCl_4 e a temperatura de 306K.....	113
Tabela 13 - Dados de ressonância magnética nuclear prótonica a 60 Hz, em CCl_4 e a 306K.....	113
Tabela 14 - Variação de entalpia do processo: $\text{BiCl}_3(\text{s}) + \text{acetona} = \text{BiCl}_3(\text{acetona})$, a 298,15K.....	125
Tabela 15 - Variação de entalpia do processo: $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3(\text{s}) + 3\text{Bu}_2^n\text{NH}_2\text{Cl}(\text{acetona}) =$ $[\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3 + 3\text{Bu}_2^n\text{NH}_2\text{Cl}](\text{acetona})$, a 298,15K.....	125
Tabela 16 - Entalpias padrão molar de dissolução dos	

quelatos em acetona, dos alcóxidos e do tris(dietilamido) de arsênio (III) em cloroformio a 298,15K.....	127
Tabela 17 - Entalpias padrão molar de reação para os quelatos, alcóxidos e tris(dietilamido) de arsênio (III), a 298,15K.....	136
Tabela 18 - Entalpia padrão molar de formação dos haleto metálicos, a 298,15K.....	137
Tabela 19 - Entalpia padrão molar de formação para os quelatos de dietilditioicarbamato em fase sólida.....	138
Tabela 20 - Variação de entalpia do processo: $\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2\text{Cl}(\text{s}) + \text{NaOH}(0,1\text{M}) = (\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH} + \text{H}_2\text{O} + \text{Cl}^-)(\text{solv.}), \text{ a } 298,15\text{K}.....$	139
Tabela 21 - Dados auxiliares para a obtenção da entalpia padrão molar de formação do cloridrato de di-n-butilamina.....	141
Tabela 22 - Variação de entalpia do processo: $\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}(1) + \text{H}_2\text{O} = \text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}(\text{água}), \text{ a } 298,15\text{K}.....$	142
Tabela 23 - Entalpias padrão molar de formação dos quelatos de di-n-butilditioicarbamato em fase sólida.....	143
Tabela 24 - Variação de entalpia do processo: $\text{CS}_2(1) + \text{CHCl}_3 = \text{CS}_2(\text{CHCl}_3), \text{ a } 298,15\text{K}.....$	146
Tabela 25 - Variação de entalpia do processo: $\text{CS}_2(\text{CHCl}_3) + \text{As}(\text{NEt}_2)_3(1) = \text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{CHCl}_3), \text{ a } 298,15\text{K}.....$	146
Tabela 26 - Variação de entalpia do processo:	

$\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{s}) + \text{CHCl}_3 = \text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(\text{CHCl}_3), \text{ a } 298,15\text{K} \dots\dots\dots$	147
Tabela 27 - Entalpias padrão molar de fusão para os quelatos e suas temperaturas de fusão e vaporização.....	153
Tabela 28 - Contribuição dos grupos de LYDERSEN para cálculo da temperatura crítica dos quelatos.....	156
Tabela 29 - Contribuição dos grupos de LYDERSEN para cálculo da pressão crítica dos quelatos...	158
Tabela 30 - Massas moleculares, temperaturas e pressões críticas dos quelatos.....	159
Tabela 31 - Dados para cálculo de entalpia de vaporização pelo método de Riedel-Planck-Miller e os valores de B usados no método de Watson	162
Tabela 32 - Entalpias padrão molar de vaporização dos quelatos de dietil e di-n-butilditiocarbamato.....	163
Tabela 33 - Capacidades caloríficas padrão médias dos quelatos.....	172
Tabela 34 - Dados para cálculo de $C_p^\ominus(\text{g})$ dos quelatos de dietilditiocarbamato.....	173
Tabela 35 - Dados para cálculo de $C_p^\ominus(\text{g})$ dos quelatos de di-n-butilditiocarbamato.....	174
Tabela 36 - Entalpias padrão molar de sublimação dos quelatos.....	175
Tabela 37 - Dados da entalpia padrão molar média de vaporização de $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, a 484K.....	177

Tabela 38 - Dados da determinação do coeficiente de calibração com Índio	178
Tabela 39 - Dados da entalpia padrão molar de vaporização de $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$, a 440K.....	181
Tabela 40 - Entalpias padrão molar de formação dos quelatos em fase sólida e gasosa, e as entalpias padrão molar de sublimação.....	183
Tabela 41 - Entalpias padrão de formação dos elementos e dos cátions em fase gasosa.....	186
Tabela 42 - Entalpias padrão molar médias de dissociação das ligações metal-enxofre dos quelatos, considerando os parâmetros homolíticos, $\bar{D}(\text{M-S})$, e os heterolíticos, $\bar{D}'(\text{M-S})$..	191
Tabela 43 - Distâncias médias das ligações metal-enxofre nos quelatos de dietil e di-n-butilditiocarbamato.....	195
Tabela 44 - Valores termoquímicos para complexos de β -dicetonatos e tropolonatos de berílio (II) e alumínio (III).....	198
Tabela 45 - Entalpias padrão molar de formação em fase gasosa e as entalpias médias de dissociação das ligações arsênio-oxigênio nos alcóxidos.....	202
Tabela 46 - Dados termoquímicos referentes aos alcóxidos de titânio, $\text{Ti}(\text{OR})_4$, em fase gasosa...	204

SIMBOLOGIA E ABREVIATURAS

S	= entropia
H	= entalpia
e	= função padrão
$\Delta_i H_m^\ominus$	= entalpia padrão molar de dissolução
$\Delta_r H_m^\ominus$	= entalpia padrão molar de reação
$\Delta_f H_m^\ominus$	= entalpia padrão molar de formação
$\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus$	= entalpia padrão molar de sublimação
$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus$	= entalpia padrão molar de fusão
$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$	= entalpia padrão molar de vaporização
$C_p^\ominus$	= capacidade calorífica padrão à pressão constante
T	= temperatura
K	= kelvin
kJ	= quilo-Joule
n	= número de moles
pm	= picometro
$\bar{D}$	= entalpia padrão molar média de dissociação homolítica
$\bar{D}'$	= entalpia padrão molar média de dissociação heterolítica
s	= sólido
l	= líquido
g	= gás
Cm	= coulomb x metro
Q, q	= calor
°C	= grau centígrado
W, m	= massa
T_c	= temperatura crítica
T_{vap}	= temperatura de vaporização

T_{fus}	= temperatura de fusão
P_c	= pressão crítica
Et	= etila
Bu ⁿ	= n-butila
$\bar{d}$	= distância média
cal	= caloria
mW	= miliwatts
ppm	= parte por mil
E_L	= afinidade eletrônica
Hz	= hertz
mm	= milímetro
min	= minuto
am	= amostra
cm ³	= centímetro cúbico
cm ²	= centímetro quadrado
solv.	= solvente
gr	= grafite
Ref.	= referência
mg	= miligrama
mcal	= milicaloria
M	= metal
Ph	= fenila
Pip	= pipiridina
Me	= metila

RESUMO

Título: Termoquímica de quelatos de dialquilditiocarbamatos envolvendo fósforo, arsênio, antimônio e bismuto trivalentes. Alguns aspectos termoquímicos de alcóxidos e tris(dietilamido) de arsênio (III).

Autor: Antonio Gouveia de Souza

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airolidi

Endereço: UNICAMP-Instituto de Química-Cx. Postal 6154-CEP. 13081-Campinas-SP-Brasil.

A partir da interação de MCl_3 ($M = P, As, Sb, Bi$) com sais de dialquilditiocarbamato de dialquilamônio, foram determinadas as entalpias de reação em fase condensada: $MCl_3(s,l) + 3[(R_2NH_2)(S_2CNR_2)](s) = M(S_2CNR_2)_3(s) + 3R_2NH_2Cl(s)$; $\Delta_r H_m^\ominus$ ($R = C_2H_5$ ou $n-C_4H_9$), que possibilitam a obtenção das entalpias de formação dos quelatos em fase sólida. Através de calorimetria exploratória diferencial ou métodos estimativos as entalpias de sublimação foram determinadas e conseqüentemente as entalpias de formação dos quelatos no estado gasoso. Com estes dados obtivemos as entalpias médias de ligação $M-S$ tanto em ruptura homolítica como heterolítica, mostrando que estes parâmetros termoquímicos decrescem do P ao Bi . Os resultados mostram que o efeito de cadeia do radical alquila não afeta os parâmetros, que parecem mais depender das características dos metais. Estudos similares foram feitos com as reações: $As(NEt_2)_3(l) + 3ROH(l) = As(OR)_3(l) + 3HNEt_2(l)$; $\Delta_r H_m^\ominus$ e $As(NEt_2)_3(l) + 3CS_2(l) = As(S_2CNEt_2)_3(s)$; $\Delta_r H_m^\ominus$, para obtenção das entalpias médias das ligações $As-O$ e $As-N$. Os dados mostram que: $\bar{D}(As-O) > \bar{D}(As-N) > \bar{D}(As-S)$.

SUMMARY

Title: Thermochemistry of dialkyldithiocarbamate chelates involving trivalente phosphorus, arsenic, antimony and bismuth. Some thermochemical features of alkoxides and tris(diethylamide) arsenic (III).

Author: Antonio Gouveia de Souza

Superviser: Prof. Dr. Claudio Airoidi

Address: UNICAMP-Instituto de Química-Cx. Postal 6154-CEP. 13081-Campinas-SP-Brasil.

From the interaction of MCl_3 ($M = P, As, Sb, Bi$) with dialkylammonium dialkyldithiocarbamate salts, the enthalpies of reaction in condensed phase were determined: $MCl_3(s,l) + 3[(R_2NH_2)(S_2CNR_2)](s) = M(S_2CNR_2)_3(s) + 3R_2NH_2Cl(s)$; $\Delta_r H_m^\ominus (R=C_2H_5 \text{ ou } n-C_4H_9)$, which enable in to obtain the enthalpies of formation of the chelates in the solid phase. Through differential scanning calorimetry or estimative methods, the enthalpies of sublimation were determined and consequently the enthalpies of formation of the chelates in the gaseous phase. From these data the mean enthalpy of the M-S bond were obtained by considering the homolytic as well as the heterolytic breaking, which showed that these thermochemical parameters decrease from P to Bi. The results show that the nature of the alkyl radical does not affect the parameters, which seem to be dependent on the characteristics of the metals. Similar studies were made for the reactions: $As(NEt_2)_3(l) + 3ROH(l) = As(OR)_3(l) + 3HNEt_2(l)$; $\Delta_r H_m^\ominus$ and $As(NEt_2)_3(l) + 3CS_2(l) = As(S_2CNEt_2)_3(s)$; $\Delta_r H_m^\ominus$, to obtain the mean enthalpies of the As-O and As-N bonds. The data show that: $\bar{D}(As-O) > \bar{D}(As-N) > \bar{D}(As-S)$.

1. INTRODUÇÃO

1.1. Elementos do Grupo VA e Seus Haletos

O que reflete o desenvolvimento da química destes elementos é sem dúvida o número de compostos detectados ou isolados. Desta maneira, os compostos de nitrogênio e fósforo são em maior número que os compostos de arsênio, antimônio e bismuto. Assim encontramos na literatura afirmações de que a química do N e P é bem mais estudada. Há vários paralelos entre fósforo e arsênio, mas existem consideravelmente poucos entre fósforo e bismuto, o qual apresenta já as características mais próximas de um metal. Arsênio e antimônio são importantes devido ao caráter intermediário ou tendendo mais ao metálico. Como se sabe, a tendência das propriedades metálicas surge à medida que aumenta a massa atômica neste grupo (1).

Nesta família os elementos apresentam no estado fundamental a configuração eletrônica ns^2np^3 . Esta configuração possibilita a formação de compostos trivalentes com estruturas piramidais com o elemento em hibridização tetraédrica sp^3 , onde o par de elétrons s ocupa uma das posições da pirâmide (2).

O comportamento químico dos elementos varia consideravelmente dentro do grupo. Em muitos casos, esta variação é nitidamente regular, porém, existem muitos outros casos nos quais tanto as propriedades químicas como as características dos elementos não variam em forma contínua, como ocorre, por exemplo, com as propriedades oxidantes dos pentóxidos. A química do fósforo, assim como a do nitrogênio, apresenta a predominância de

características covalentes, enquanto, arsênio, antimônio e bismuto apresentam uma tendência definida a formar cátions, que se acentua à medida que aumenta a massa atômica. Todos os elementos do grupo podem completar eventualmente a configuração dos gases nobres mais próximos, porém este processo envolve em todos os casos um alto envolvimento energético, o que dificulta na prática a existência de compostos significativamente iônicos, como no caso do Na_3P (2).

Estes elementos podem apresentar número de oxidação variável, no caso dos cloretos podem variar de III a VI, contudo, os mais estáveis são III e V (3), sendo que os haletos apresentam características ácidas, reagindo portanto, com bases de Lewis.

Dentre os haletos encontramos os de fórmula MX_3 e MX_5 , que são muito estudados. Todos os trihaletos, exceto o PF_3 , se obtêm por reação direta mantendo-se sempre um excesso do elemento, enquanto que os pentahaletos podem ser preparados tratando-se os elementos com um excesso do halogênio. Os pentahaletos são pouco estudados, principalmente os de As (V) e Bi (V) (4).

Os haletos MX_3 ($\text{M} = \text{P}, \text{As} \text{ e } \text{Sb}$) e os compostos MR_3 ($\text{R} =$ alquilas e arilas) para os mesmos elementos se comportam como doadores, cedendo pares de elétrons solitários de forma análoga à amina equivalente, NR_3 , existindo entre ambos casos, uma diferença fundamental. Em se tratando dos compostos NR_3 , o átomo de N só pode atuar como base, cedendo simplesmente o par de elétrons, já que não possui outros tipos de orbitais disponíveis para formar outros tipos de ligação. Enquanto isto P, As, Sb podem utilizar seus orbitais d de energia comparável a dos orbitais p

empregados nas ligações sigmas. Quando P, As e Sb doam seus elétrons solitários a um átomo que possui orbitais ocupados de simetria igual a dos orbitais d vazios, pode ocorrer eventualmente a formação de ligações com um certo caráter múltiplo, devido ao fato que estes orbitais podem sofrer sobreposição originando uma ligação π do tipo $d\pi-p$.

O PCl_3 é o mais comum dos haletos de fósforo. Possui um ponto de ebulição baixo e se hidroliza violentamente na presença de água, formando ácido ou, em condições especiais, outros ácidos tendo o fósforo com valências inferiores. O AsCl_3 tem comportamento similar ao SbCl_3 e ao BiCl_3 , tanto em relação às suas propriedades físicas quanto às químicas. O SbCl_3 se diferencia dos tricloreto de P e As, uma vez que, é solúvel em água formando soluções límpidas, das quais precipitam por diluição oxicloreto, tais como SbOCl e $\text{Sb}_4\text{O}_5\text{Cl}_2$. Contudo não existem provas concretas sobre a existência de íons simples Sb^{3+} em solução. O BiCl_3 se hidroliza em água dando BiOCl , porém, não pode ser obtido a partir de soluções aquosas que contenha HCl em concentrações altas, já que esta reação é reversível. O BiOCl se redissolve em HCl concentrado, podendo-se obter assim o BiCl_3 por evaporação da solução (2).

A figura 1 ilustra algumas das reações mais importantes do PCl_3 . Muitas destas reações são também típicas dos trihaletos de As, Sb e Bi, como também dos oxihaleto.

Os tricloreto desta família podem formar complexos, quer pela adição do íon cloreto ou de uma molécula orgânica neutra que possua pelo menos um par de elétrons para ser doado ao átomo central. A estereoquímica dos complexos formados pode ser

entendida considerando a presença do par de elétrons s inerte, o qual provoca certa distorção nos complexos formados.

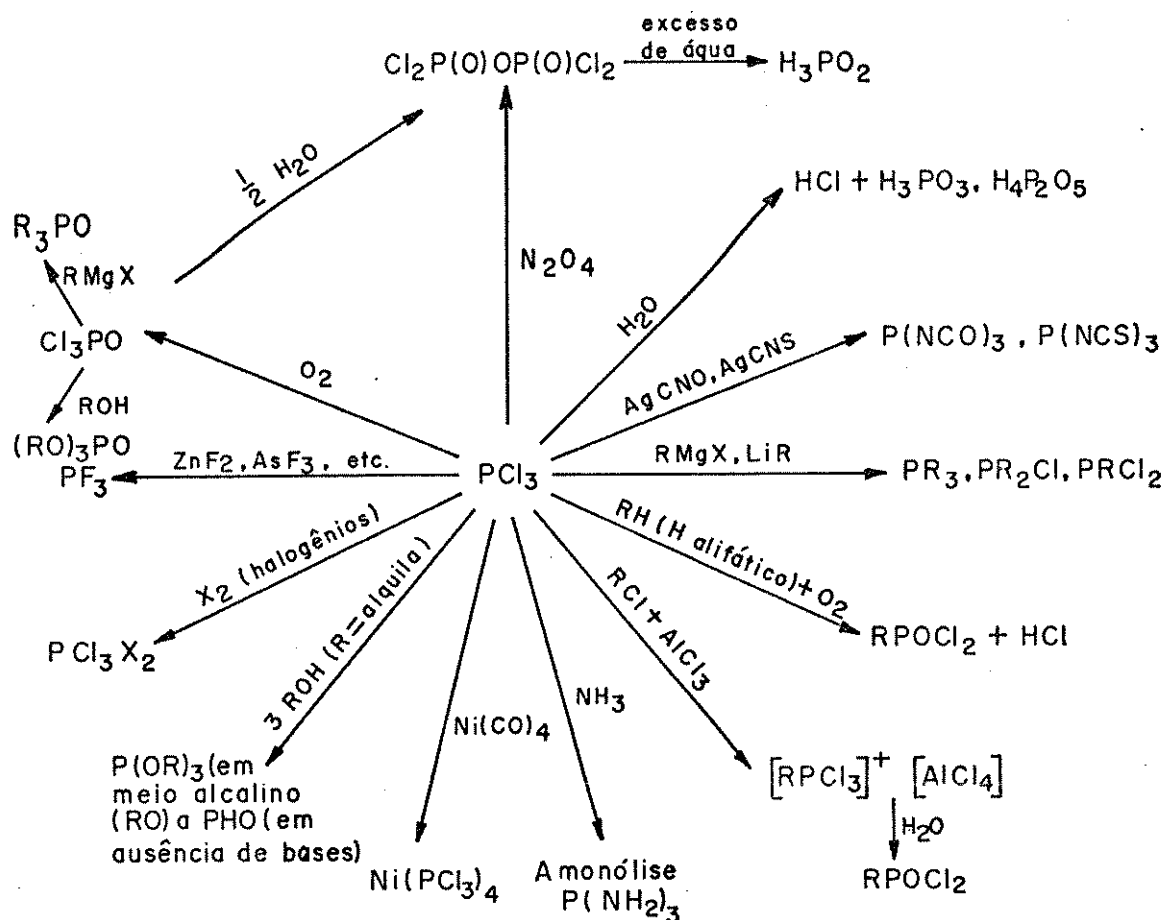


Figura 1 - Algumas reações importantes do PCl_3 .

O enfoque deste trabalho está voltado não para os complexos dos haletos trivalentes desta família, mas, para a reação dos respectivos cloretos com ligantes contendo enxofre. Escolhemos os ligantes bidentados, os quais são formados pela interação direta de dissulfeto de carbono com amina secundária. O dialquilditiocarbamato formado reage com o haleto trivalente, donde isola-se o quelato correspondente.

1.2. Ditiocarbamato e Seus Complexos

Na literatura encontra-se um número razoável de trabalhos envolvendo complexos de dialquilditiocarbamatos com elementos do grupo V, com quase a totalidade de compostos com oxidação (III) (6). O sucesso do desenvolvimento da química de coordenação dos ditiocarbamatos como ligante é devido ao significativo aumento de interesse pela atividade de pesquisa em sua química e ao grande número de complexos isolados.

As pesquisas direcionadas à química dos ditiocarbamatos têm crescido consideravelmente nos últimos anos (7), não somente por causa do interesse teórico na variável capacidade coordenante do ânion ditiocarbamato e sua habilidade em estabilizar números de oxidação raros de metais devido a sua baixa carga, mas também por causa de sua utilização como drogas medicinais, reagentes analíticos, fungicidas, pesticidas, aceleradores na vulcanização de borrachas e aditivos antioxidantes em lubrificantes e plásticos (8).

Alguns ditiocarbamatos têm recentemente sido usados no tratamento de problemas agudos e crônicos de envenenamento com cádmio (9), e também têm sido usados no tratamento de infecções provocadas por outros metais mais pesados ou por cátions organometálicos. O ditiocarbamato mais efetivo nestas aplicações é o N,N-(2-hidroetil)ditiocarbamato, DHDC, mostrado na figura 2.

Em 1934 foi registrada uma patente por Tisdale e Williams (13) relativa ao uso de derivados de ácidos ditiocarbâmicos como desinfetantes. Desde então, iniciou-se extensivas pesquisas de laboratório com os ditiocarbamatos e seus derivados.

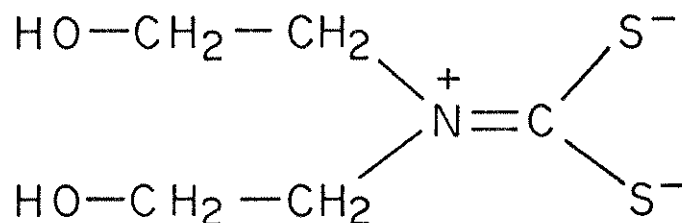


Figura 2 - Estrutura do N,N-(2-hidroetil)ditio carbamato.

Observou-se também que estas substâncias têm grande importância prática no controle de diversas doenças provocadas por fungos em plantas. Dados experimentais obtidos por diversas investigações (14-18) indicam que a ação antifúngica de sais, ésteres e produtos de oxidação de derivados ácidos ditiocarbâmicos di-N-substituídos é mais efetiva se os radicais R_1 e R_2 , mostrados na figura 3, são metilas.

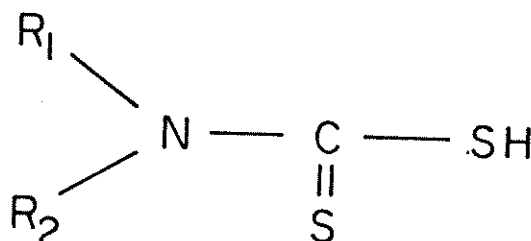


Figura 3 - Estrutura do ácido ditiocarbâmico di-N-substituído.

Os derivados da dietilamina são ligeiramente menos ativos, enquanto que radicais alquilas maiores e especialmente os derivados arilas são relativamente inativos. Investigações nas séries contendo os radicais metilas têm mostrado que os sais e

os sulfetos tiurano têm a mesma ordem de atividade, enquanto que os ésteres são muito menos ativos (14). Em diversos sais metálicos derivados do ácido dimetilcarbâmico foi observado que estes apenas diferem ligeiramente em atividade e observou-se também que a atividade antifúngica destes sais aumenta com o aumento da solubilidade, sendo neste caso, o sal de sódio o mais ativo (16). Além do mais, sua importância deve-se ao fato de que ao atuarem como ligantes, estabilizam altos estados de coordenação de metais devido à carga do enxofre, cujos átomos coordenantes implicam na existência de distâncias relativamente curtas. Os fatores especiais associados aos complexos contendo enxofres doadores são atribuídos à habilidade do enxofre formar ligações múltiplas, as quais são causadas pela presença de um orbital d vazio no átomo de enxofre. A doação sigma e a retrodoação pi dos átomos de enxofre supõem-se serem da mesma ordem de magnitude encontrada no caso dos 1,1-ditionatos. Um fluxo adicional de elétrons pi do átomo de nitrogênio ao átomo de enxofre via um sistema de orbitais pi planar deslocalizado, contribui como fatores especiais de estabilização dos ligantes ditiocarbamatos (10).

Diversas formas canônicas podem ser escritas, conforme a figura 4, para o ânion ditiocarbamato nos complexos $M(S_2CNR_2)_n$, onde M é o íon metálico e n é a sua valência. Desta forma nos ditiocarbamatos, o tipo de radical R ligado a $-NH_2$ é esperado influenciar a estabilidade e as propriedades físico-químicas de um complexo metálico, dependendo do efeito indutivo dos radicais ligados ao átomo de nitrogênio (10). Todavia, do ponto de vista energético, pouca atenção foi dada à influência dos radicais aminas dos ditiocarbamatos nas ligações C-N e C-S. Entretanto, gran

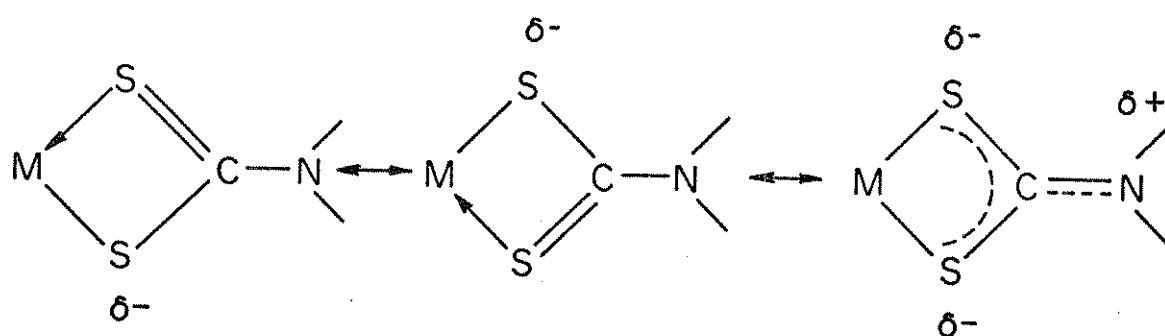
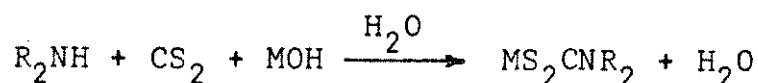


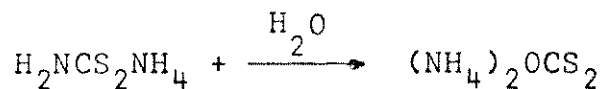
Figura 4 - Formas canônicas do ânion ditiocarbamato complexado.

de ênfase nestes estudos está direcionada às características estruturais e eletrônicas dos compostos de coordenação. Para estes casos excelentes revisões bibliográficas têm aparecido na literatura (6, 7). Destacamos assim, importantes revisões tratando das propriedades, reatividades e aplicações analíticas destes complexos (11, 12).

A reação de dissulfeto de carbono com aminas primárias ou secundárias, ambas alifáticas e aromáticas produz sais de ditiocarbamatos de fórmula geral $[(R_2NH_2^+)(R_2NCS_2^-)]$ (19, 20). Os correspondentes sais alcalinos metálicos são obtidos usando-se hidróxido alcalino como receptor de próton segundo a reação (21):



Os ácidos ditiocarbâmicos livres são instáveis e poucos têm sido isolados (22). O membro mais simples da série, H_2NCS_2H , pode ser obtido como um sólido cristalino instável por acidificação de uma solução concentrada do sal de amônio (23), e o seu sal hidroliza-se conforme a reação (24):

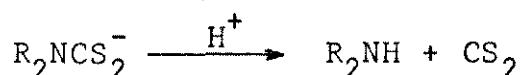


sendo que o grupo amino livre sofre condensação com cetonas ou aldeídos.

Os ditiocarbamatos derivados de aminas primárias são instáveis, e na presença de base (B) são convertidos aos correspondentes isotiocianatos (25), supostamente através da seguinte reação:



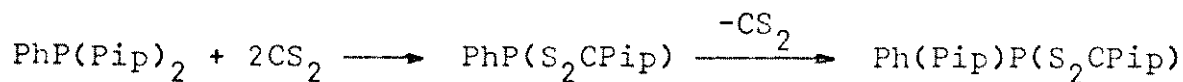
Os ditiocarbamatos dissustituídos são consideravelmente mais estáveis, embora eles também decompõem-se sob condições ácidas (26), conforme a equação:



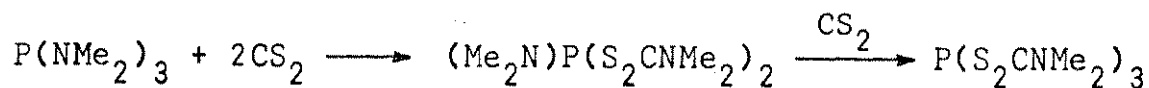
Além disso, também foi observado, como é de se esperar, que a solubilidade destes sais em solventes orgânicos aumenta com o prolongamento da cadeia dos radicais alquilas ligados ao átomo de nitrogênio (6).

Complexos de ditiocarbamatos de elementos do grupo VA são razoavelmente conhecidos e suas propriedades são similares às dos complexos dos elementos do grupo IV (Si, Ge, Sn e Pb). Os ditiocarbamatos de fósforo são encontrados na literatura em maior quantidade que os demais elementos do grupo seguido do arsênio, depois os de antimônio e em pouquíssima quantidade os de bismuto (6).

Os primeiros complexos de ditiocarbamatos de fósforo foram preparados por Michaelis em 1898 (26), Através das reações:



Estas reações são talvez o primeiro exemplo da "aminometalação" de dissulfeto de carbono, uma reação extensivamente usada em sínteses de complexos ditiocarbamatos organometálicos. A aminometalação de dissulfeto de carbono com $\text{P(NMe}_2)_3$ ocorre em duas etapas (27):



Um mecanismo envolvendo ataque eletrófilo pelo CS_2 no átomo de fósforo foi proposto como um passo inicial para esta reação.

Com amino-alcóxido de fósforo, a seguinte reação foi proposta (28):



onde R = alquila ou arila e R' = alquila.

É interessante notar que nesta reação, onde a inserção do CS_2 pode ocorrer em ambas ligações, P-N ou P-O (29), mas observa-se que a inserção ocorre preferencialmente em P-N.

Complexos ditiocarbamatos de fósforo também têm sido preparados a partir de PCl_3 e sais ditiocarbamatos de metais alcalinos (27, 30).

A química de complexos de ditiocarbamatos de arsênio foi investigada em maiores detalhes do que alguns de seus congêneres. O primeiro estudo detalhado sobre complexos de ditiocarbamatos e xantatos de arsênio (III) foi realizado por Malatesta em 1939 (31), que sintetizou e determinou os momentos dipolares de

diversos complexos do tipo $\text{As}(\text{S}_2\text{CX})_3$, onde $\text{X} = \text{OR}$ e NR_2 . Baseado nos dados obtidos para os momentos dipolares, os quais apresentavam valores altos, para os complexos de ditiocarbamatos ($15,01 - 16,67 \times 10^{-30} \text{Cm}$) e ao compará-los com outros complexos ditiocarbamatos ($5,00 \times 10^{-30} \text{Cm}$), Malatesta, sugeriu que estes compostos apresentavam uma estrutura assimétrica.

A estrutura do tris(dietilditiocarbamato) de arsênio (III), $\text{As}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$, foi estudada por Colapietro e colaboradores (32) e mostrou ter uma certa assimetria estrutural, onde os dois átomos de enxofre em cada ligante dão origem a duas ligações ar^osênio-enxofre de diferentes comprimentos 2,35 e 2,80-2,90 Å, em bora os três ligantes atuem bidentadamente, como ilustra a figura 5.

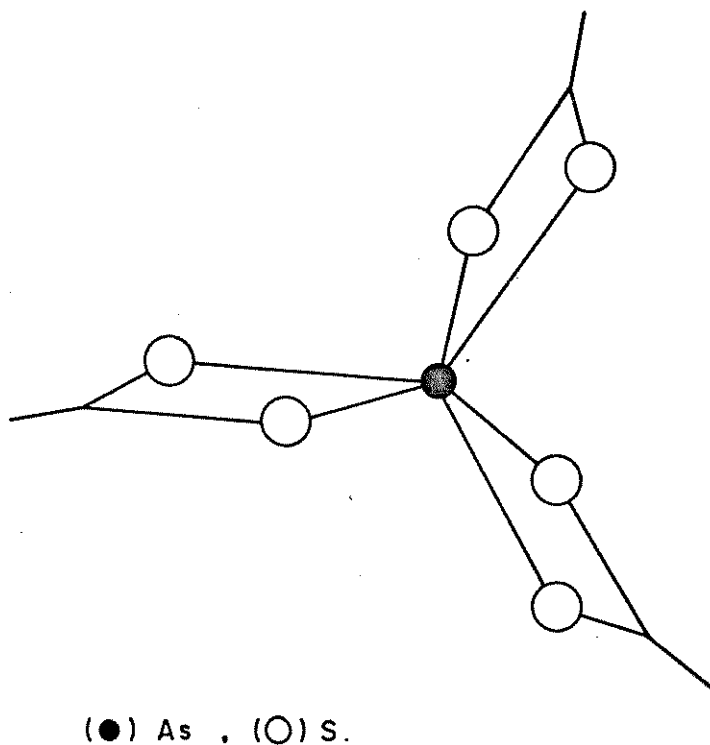


Figura 5 - Estrutura do $\text{As}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$

As duas distâncias C-S em cada molécula ligante são diferentes e como esperado, os enxofres que formam as ligações longas com o arsênio são de natureza mais tiocetônica (C-S $1,678 \pm 0,006$) do que os outros (C-S $1,760 \pm 0,005$).

A reação de aminometalação de grupo CS_2 em $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$ é conhecida (1,33), como também a inserção de outros grupos, conforme o esquema de reações ilustrado na figura 6.

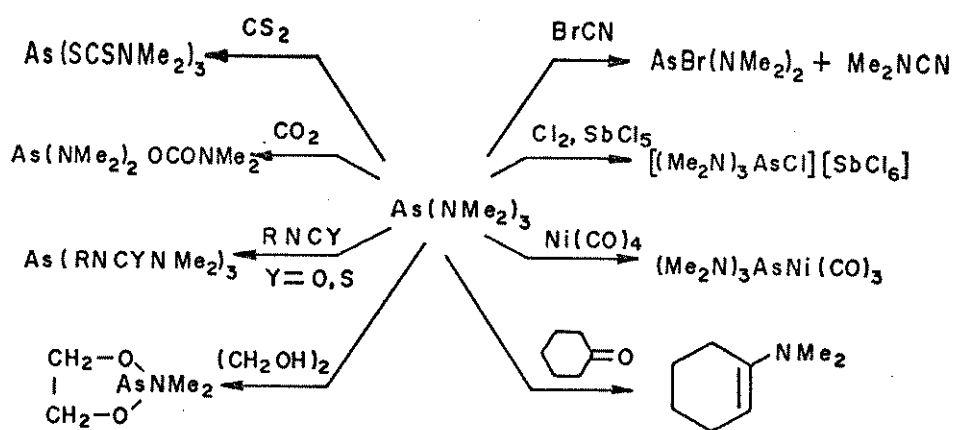


Figura 6 - Esquema de reações de aminometalação em $\text{As}(\text{NMe}_2)_3$.

Os complexos ditiocarbamatos e xantatos de organoarsênico são bastante usados como fungicidas e herbicidas (34).

Poucos complexos de antimônio (III) e bismuto (III) são conhecidos. A formação de complexos do tipo $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3$ insolúveis em água (30), tem sido usada para análises de Sb (III) (36).

Um número de ditiocarbamatos organoantimônio foi sintetizado via a reação entre um haleto organoantimônio ou acetato (37) e o sal alcalino de ditiocarbamato, cujos compostos são usados como bactericidas (6).

A pouca formação quantitativa de ditiocarbamato de bismuto (III) insolúvel em água, tem sido usada para a determinação de Bi (III) (36). Estes complexos têm grande utilidade prática como aceleradores em vulcanização (38).

1.3. Desenvolvimento do Campo Envolvendo Complexos de Ditiocarbamatos

Desde a década passada, o número de revisões na literatura descrevendo estudos sobre ditiocarbamatos tem crescido consideravelmente. A mais recente revisão cobre o período de 1972 até 1983, feita por Magee e Hill (39), trata principalmente da química analítica dos ditiocarbamatos. Nesta revisão uma grande quantidade de métodos analíticos são citados baseados no uso de ligantes ditiocarbamatos em extração de solvente, usualmente seguida por determinação espectrométrica.

Recentemente a região das aplicações tem se expandido extensivamente (39) e envolve muitos casos do uso de ligantes ditiocarbamatos na determinação de traços de metais em alimentos, produtos farmacêuticos, amostras ambientais e biológicas usando um conjunto de técnicas analíticas, sendo citadas as técnicas: eletroanalíticas, de separação, radioquímicas, termoanalíticas, espectroscópicas, espectrométricas de massa e métodos de titulação.

Em se tratando de extração com solvente Donaldson (40) apresenta uma revisão em 1976 e logo após outro trabalho de revisão envolveu principalmente cromatografia líquida de alta resolução, sendo que em ambos os casos foram usados ditiocarbamatos co

mo agentes quelantes (41).

A química orgânica de complexos de ditioácidos e 1,1-ditiolato foi revisada durante o período de 1968-1977 por Coucouvanis (7).

O estudo referente à espectrometria de massas destes compostos foi pouco explorado até a poucos anos atrás, mas recentemente ótimas investigações sistemáticas são citadas (42). Contudo, pouco tem aparecido sobre estes estudos para complexos ditiocarbamatos de elementos do grupo VA. Um trabalho interessante sobre espectrometria de massa para compostos organoarsênicos foi divulgado por Tou e Wang (43), destacando a volatilidade destes quelatos.

Manoussakis e colaboradores (42, 44-46) fizeram um estudo geral dos espectros de massa de diversos trisditiocarbamatos de As (III), Sb (III) e Bi (III), entre eles encontram-se: tris(diethyl), tris(dibenzil), tris(pirrolidil) e tris(piperidilditiocarbamato) de arsênio; tris(di-isobutil), tris(pirrolidil) e tris(piperidilditiocarbamato) de antimônio e tris(dibenzil), tris(pirrolidil) e tris(piperidilditiocarbamato) de bismuto.

Wood e Skogerboe (47) também realizaram estudos de espectrometria de massa para quelatos de dietilditiocarbamato de As, Cd, Cu, Pb e Zn. Além do mais, espectros de massas de diversos quelatos dialquilditiocarbamatos são conhecidos com os seus esquemas de fragmentação (48-52).

Delépine (19) em 1908, relatou que os quelatos de di-isobutilditiocarbamatos de Ni (II) e Cu (II) sublimavam a vácuo e portanto, eram voláteis. Este estudo pioneiro possibilitou que outras investigações fossem feitas dentro desta mesma propo

sição. Assim é que, desde o início da década de setenta, a volatililidade de muitos dialquilditiolcarbamatos foi explorada com o intuito de desenvolver uma metodologia que permita a determinação de metais através de cromatografia gasosa. Riekkola (53) estudou o comportamento em cromatografia gasosa, a estabilidade em fase gasosa e a influência dos substituintes alqulilas de diversos dialquil-substituídos metálicos através de espectrometria de massa: dietil-(DEDTC), dipropil-(DPDTC), dibutil-(DBDTC), di-isobutil-(DIBDTC) e di(trifluoretillditiolcarbamato)(DTFEDTC), os quais são apresentados na tabela 1.

Recentemente, as propriedades térmicas dos complexos de ditiolcarbamatos metálicos têm sido extensivamente estudadas, como um dos mais interessantes tópicos no campo da química de coordenação. Um grande número de trabalhos tem aparecido tratando de aplicações de termogravimetria (TG), análise térmica diferencial (DTA) e termogravimetria diferencial (DTG) (54). Duas revisões relatam a volatilidade e a termoquímica de complexos metálicos com ligantes contendo o enxofre como átomo doador (55,56).

Os primeiros trabalhos sobre estudos térmicos de complexos de ditiolcarbamatos foram publicados por Bernard e Borel (57) em 1969. Depois entre o período de 1969 a 1985, aproximadamente sessenta artigos surgiram sobre o comportamento térmico destes compostos.

Com relação a trabalhos referentes a estudos térmicos (TG, DTG e DTA) de complexos ditiolcarbamatos de elementos do grupo VA, na literatura encontram-se um número bastante reduzido (58-60). Entre os quais podemos destacar: complexos de tris (N,N-dissubstituído-ditiolcarbamato) de As (III), Sb (III) e Bi

Tabela 1 - Dialquilditioicarbamatos metálicos.

Ligante	Metal
DEDTC	Ni(II), Pd(II), Pt(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Se(II), Cr(III), Fe(III), Co (III), Rh(III), In(III) e As(III).
DPDTC	Ni(II), Pd(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Se(II), Cr(III), Fe(III), Co(III), Rh (III), In(III), As(III).
DBDTC	Ni(II), Pd(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II) , Pb(II), Cr(III), Fe(III), Co(III), Rh(III), In (III), As(III).
DIBDTC	Ni(II), Pd(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Cr(III), Fe(III), Co(III), Rh(III), In (III), As(III).
DTFEDTC	Ni(II), Pd(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II), Hg(II), Pb(II), Co(III).

DEDTC = dietilditioicarbamato, DPDTC = dipropilditioicarbamato,
 DBDTC = di-n-butilditioicarbamato, DIBDTC = di-isobutilditioicar
 bamato e DTFEDTC = di(trifluoretilditioicarbamato).

(III), com fórmula geral $M(S_2CX)_3$, ($X = NEt_2$ e $N(CH_2)_4O$) (61); complexos de halo-bis(piperidilditioicarbamato) de As(III), Sb(III) e Bi(III) (62); complexos de tris(piperidilditioicarbamato) de As(III), Sb(III) e Bi(III) (60).

A estabilidade térmica de complexos de $M(S_2CNR_2)_3$ ($M = Sb$ e Bi , e $R =$ etil, n-butil, iso-butil, n-amil, iso-amil e n-octil) em presença do ar, foi estudada com base em suas curvas de TG, DTG e DTA por Afanasova e colaboradores (58). As energias de ativação (E) desta decomposição foram determinadas e a suposta reação de decomposição foi descrita por Kumar e colaboradores (59) quando estudaram o comportamento térmico do tris(N-etil-m-toluiditioicarbamato) de alguns metais em atmosfera de nitrogênio e ar. Os valores de E foram calculados para o primeiro estágio de decomposição para todos os complexos em atmosfera de nitrogênio.

Recentemente, estudos térmicos para o complexo tris(4-aminofenazoneditioicarbamato) de Sb(III), $Sb(4-ApDTC)_3$, foram feitos pelas técnicas de TG e DTG (63).

1.3.1. Calorimetria de Complexos Metálicos de Ditiocarbamatos

Na sua totalidade os processos químicos e físicos são acompanhados de uma variação de entalpia. Os efeitos caloríficos apresentados em vários processos podem ser usados para estudar diversos fenômenos físicos e químicos. Desta forma, a calorimetria é de grande importância em processos onde ocorre produção ou absorção de calor, cujos resultados se prestam para estudar e analisar os processos.

Izatt e colaboradores (64) fizeram uma breve descrição de diversas técnicas calorimétricas e a aplicação destas técnicas no estudo de uma variedade de problemas químicos. As técnicas descritas são: titulação por injeção direta, calorimetria de fluxo e de batelada. Apresentaram as aplicações destas técnicas calorimétricas na bioquímica, biologia, química orgânica e inorgânica em duas grandes tabelas, as quais demonstram o potencial da calorimetria em pesquisas industriais, em química analítica e em análises químicas.

Dados calorimétricos para complexos contendo ligações metal-enxofre, em geral, e para complexos metálicos de ditiocarbamatos em particular, são bastante escassos. Estudos termoquímicos envolvendo complexos metálicos de ditiocarbamatos até o presente são limitados aos metais Pd(II), Zn(II), Cd(II) (57), Ni(II) e Fe(III) (65), tendo principalmente o dietilditiocarbamato como ligante. Em poucos casos se conhece a entalpia de dissociação das ligações metal-enxofre, tal fato, deve-se à ausência de dados em fase gasosa para estes compostos.

Annear e colaboradores (65) determinaram a entalpia padrão molar de formação do quelato tris(dietilditiocarbamato) de ferro (III) em fase sólida, através de medidas calorimétricas em solução. Dos resultados termoquímicos obtidos para os quelatos do tipo $M(S_2CNH_2)_2$ ($M = Zn, Cd$ e Pb) em fase sólida (57) e a partir da estimativa da entalpia padrão de sublimação do ligante, determinou-se os parâmetros da entalpia de ligação metal-enxofre (66), cuja entalpia de dissolução também foi determinada para complexos de alguns metais (Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd e Hg) com tioureia (67). Os parâmetros termoquímicos da entalpia de liga

ção metal-enxofre para os bisquelatos de Ni(II) (66) e Cu(II) (68) foram determinados por meio de reações calorimétricas envolvendo troca de ligantes, isto é, o deslocamento do penta-no-2,4-dionato pelo ânion dietilditioicarbamato. Airol di (69) recentemente determinou a entalpia da ligação M-S para o quelato tris(dietilditioicarbamato) de Zn(II), considerando os parâmetros homolíticos e heterolíticos em fase gasosa. Pelos resultados obtidos nestas determinações observa-se que a estabilidade da ligação M-S decresce à medida que o tamanho do cátion metálico aumenta (57, 69).

Um interessante aspecto dos estudos de calorimetria em solução é refletido nos trabalhos de Gradon e colaboradores (70-75), que determinaram a entalpia de formação de adição de diferentes bases em benzeno, para uma grande variedade de complexos de ditioicarbamatos, ditiofosfatos e xantatos. Os resultados mostram que as variações de energia livre e de entalpia de formação são pouco influenciadas pelo efeito indutivo do grupo alquila substituinte do ligante, mas drasticamente afetadas com a mudança do metal.

Hill e Magee (56) em 1981 realizaram uma revisão a respeito da termoquímica de complexos metálicos de ditioicarbamatos e compostos correlacionados (xantatos e ditiofosfatos), incluindo os estudos de fusão, volatilidade, cinética e mecanismo de decomposição térmica, calorimetria de solução e entalpias de ligação.

Annuar e colaboradores (56) obtiveram a entalpia de formação para uma série de complexos de xantatos de níquel (II), $\text{Ni}(\text{S}_2\text{COR})_2$ (R = metil, etil, n-butil e iso-butil) através de me

didas calorimétricas em solução , e observaram por meio dos resultados que a entalpia padrão de reação varia com o radical alquila terminal R do agrupamento xantato, isto diretamente reflete a influência desse radical na entalpia padrão de formação do complexo alquilxantato de Ni solvatado.

Complexos de metais de transição, nos quais o metal é ligado a ligantes contendo átomos dos grupos VA e VIA são de grande importância em certos processos biológicos. Para estes compostos Burkinshaw e Mortimer (76) fizeram uma revisão dos dados termoquímicos referentes às entalpias de formação em fase sólida, entalpias de sublimação e as entalpias médias de dissociação das ligações metal-ligante.

O principal interesse em termoquímica de organometálicos nos últimos anos tem sido voltado para compostos envolvendo metais de transição, os quais exibem uma grande variedade nos tipos de ligações químicas entre o metal e o ligante. Pilcher e Skinner (77) fizeram uma revisão sobre compostos que não contêm ligações metal-carbono, mas são de máxima relevância na termoquímica dos organometálicos, a qual versa sobre entalpia de combustão, de reação, de hidrólise, de halogenação, de decomposição térmica, de formação e de atomização de compostos organometálicos e de dissociação da ligação metal-carbono. Outras revisões neste mesmo sentido foram feitas anteriormente por Skinner (78), Cox e Pilcher (79), Pilcher (80), e Pedley e Rylance (81).

Dados calorimétricos de complexos metálicos com ligantes contendo oxigênio e nitrogênio, são encontrados em quantidade considerável (76, 82).

A revisão de Ribeiro da Silva (83) a respeito da termo

química dos compostos β -dicetonas e β -dicetonatos metálicos, mostra que o estudo termoquímico destes compostos começou a partir de 1962, quando as entalpias de combustão da maioria dos acetilacetatonatos de metais da primeira série de transição foram publicados. Este foi um trabalho pioneiro, do qual os dados foram usados para se determinar as entalpias de dissociação de ligações, considerando os parâmetros homolíticos e heterolíticos. Desde então, a termoquímica de complexos com β -dicetonas metálicas tem sido pesquisada progressiva e extensivamente durante as duas últimas décadas. Existe na literatura mais dados termoquímicos disponíveis para complexos β -dicetonatos metálicos do que para qualquer outro grupo de complexos com ligantes bidentados contendo ligações coordenadas do tipo metal-oxigênio. Entretanto, neste caso é possível correlacionar dados termoquímicos e identificar diversas tendências destes quelatos.

Levando-se em consideração a grande escassez de dados termoquímicos para complexos de ditiocarbamatos e de xantatos, pois os poucos que são citados na literatura referem-se a complexos com metais da primeira série de transição, torna-se difícil discutir e classificar os dados em termos da periodicidade e das tendências nos grupos. Todavia, tem-se no entanto, uma vasta área neste aspecto para ser estudada, por exemplo, pode-se estudar o comportamento de um metal com vários grupos R-substituintes ou estudar o comportamento de uma série de diferentes metais com um ligante, ou a combinação de ambos, como fizemos neste trabalho.

1.4. Alcóxidos e Dialquilamidos Metálicos

Os alcóxidos metálicos, $M(OR)_n$, foram revisados pela primeira vez em 1960 por Bradley (84) envolvendo preparação, propriedades químicas e físicas, depois em 1967 por Mehrotra (85), e em seguida por Bradley e colaboradores em 1978 (86). A partir destas revisões considerável progresso tem sido alcançado nos estudos destes compostos, o mais significativo avanço é observado na química dos alcóxidos de metais de transição (87) dando ênfase aos aspectos de campo ligante do alcoxido e determinações estruturais por cristalografia de raio-X e ressonância magnética nuclear. Com relação às aplicações industriais, os alcóxidos são usados como componentes do catalizador solúvel Ziegler-Natta para polimerização de olefinas e também como fonte para produção de óxidos metálicos puros (88).

A literatura envolvendo os alcóxidos metálicos faz poucas referências às determinações de entalpias de formação destes compostos, embora outras propriedades físicas foram medidas extensivamente. Charnley e colaboradores (92) publicaram um dos primeiros trabalhos sobre a termoquímica de alcóxidos, no caso os alcóxidos de arsênio. Partindo do princípio de que estes compostos são rapidamente e completamente hidrolizados por água para dar álcoois e óxido de arsênio, desenvolveram o estudo termoquímico através da hidrólise em presença de base, dando produtos em solução.

Em 1966 Bradley e Hillyer (91) publicaram os resultados de pesquisa que objetivou a determinação das entalpias de formação para diversos alcóxidos de titânio por meio de reações

calorimétricas, e conseqüentemente, a obtenção das entalpias médias de dissociação das ligações titânio-oxigênio.

Tel'noi e Rabinovich (93) fizeram uma excelente revisão envolvendo estudos termoquímicos de alcóxidos do tipo $M(OR)_n$ ($M = Ti, V, Cr, Zr, Hf, Nb$ e Ta). Para estes compostos foram determinadas as entalpias de formação e as entalpias médias de dissociação das ligações $M-OR$, sendo que esta última para metais de um mesmo grupo e usando-se o mesmo radical R (alquila), esta entalpia aumenta com o número atômico do metal.

Os dialquilamidos metálicos, $M(NR_2)_n$, são de especial interesse, visto que eles contêm ligações metal-nitrogênio covalentes e ocupa uma posição intermediária entre os alcóxidos metálicos e os alquilas metálicos, em relação às características da ligação formada. Com reagentes sintéticos apresentam considerável versatilidade.

Muitos dos dialquilamidos metálicos são muito facilmente hidrolizados dando amina e óxido de metal ou hidróxido. Isto deve-se em especial à grande reatividade com moléculas HL ($L =$ halogênio, OH , OR , etc.), genericamente desde que contenha um hidrogênio ácido (88). Revisões relatam a química dos dialquilamidos de titânio (89) e a reatividade das ligações metal-dialquilamido (90), enfocando a ligação metal-nitrogênio e a participação do par de elétrons do nitrogênio.

Estudos termoquímicos para os dialquilamidos foram feitos pela primeira vez por Bradley e Hillyer (91) no caso para o $Ti(NEt_2)_4$, onde determinaram a entalpia padrão molar de formação em fase líquida e gasosa, e conseqüentemente a entalpia média de dissociação das ligações titânio-nitrogênio. A partir desta de

terminação pouco foi feito com relação ao desenvolvimento do estudo termoquímico destes compostos.

Neste trabalho utilizamos o tris(dietilamido) de arsênio (III), $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$, na preparação do tri-n-butóxido de arsênio (III), $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, e nas reações calorimétricas em solução dos alcóxidos.

1.5. Referências Bibliográficas

1. J.D. Smith, "The Chemistry of Arsenic, Antimony and Bismuth", Pergamon Press, (1973).
2. F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry-A Comprehensive Text", John Wiley & Sons, 3rd ed., London (1972).
3. W.B. Pearson, "A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys", Pergamon, Vol. 1 (1958).
4. G.P. Haight, Jr., Inorg. Chem., 3, 195 (1964).
5. R.J. Gillespie, J. Chem. Educ., 47, 18 (1970).
6. D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem., 11, 233 (1970).
7. D. Coucouvanis, Progr. Inorg. Chem., 26, 301 (1979).
8. J.J. Staggerda, J.A. Cras and J. Willemse, Rev. Trav. Chim. Pays Bas, 100, 41 (1981).
9. M.M. Jones and S.G. Jones, Inorg. Chim. Acta, 79, 288 (1983).
10. S.K. Sengupta, Thermochim. Acta, 72, 349 (1984).
11. G.D. Thorn and R.A. Ludwig, "The Dithiocarbamates and Related Compounds", Elsevier, Amsterdam (1962).
12. R.J. Magee, Rev. Anal. Chem., 1, 333 (1973).
13. W.H. Tisdale and I. Williams, U.S. Pat. 1972961, Chem. Abstracts, 28, 6948 (1934).

14. W.H. Davies and W.A. Sexton, *Biochem. J.*, 40, 331 (1946).
15. W.H. Tisdale and A.L. Flenner, *Ind. Eng. Chem.*, 34, 501 (1942).
16. M.C. Goldsworthy, E.L. Green and M.A. Smith, *J. Agri. Research*, 66, 277 (1943).
17. A.F. Parker-Rhodes, *Ann. Apphed Biol.*, 30, 170 (1943).
18. C.R. Miller and W.O. Elson, *J. Bact.*, 57, 47 (1949).
19. M. Delépine, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3, 641 (1908).
20. J. Von Braun, *Chem. Ber.*, 35, 817 (1902).
21. S. Takagi and Y. Tanaka, *J. Pharm. Soc. Japan*, 69, 298 (1949); *Chem. Abstr.*, 44, 1910 (1950).
22. E. Emmet Reid, "Organic Chemistry of Bivalent Sulfur", Vol. IV. Chemical Publishing Co., New York, Chap. 1,2 and 3 (1962).
23. E. Mulder, *J. Prakt. Chem.*, 101, 401 (1867).
24. E. Wertheim, *J. Am. Chem. Soc.*, 53, 4037 (1931).
25. K.A. Jensen, M. Anthoni, B. Kagi, C. Larsen and C.T. Pedersen, *Acta Chem. Scand.*, 22, 1 (1968).
26. A. Michaelis, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.*, 31, 1037 (1898).
27. H.J. Vetter and H. Noth, *Chem. Ber.*, 96, 1308 (1963).
28. H. Von Bode, *Z. Anal. Chem.*, 144, 165 (1955).
29. A.J. Bloodworth and A.G. Davies, *Proc. Chem. Soc.*, 315 (1963); *Chem. Abstr.*, 60, 2998 (1964).
30. L. Bourgeois and J. Bolle, *Mem. Services Chim. Etat Paris*, 34, 411 (1948).
31. L. Malatesta, *Gazz. Chim. Ital.*, 69, 629 (1939).
32. M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza and A. Vaciago , *Chem. Comm.*, 302 (1968).
33. H.J. Vetter, H. Strametz and H. Noth, *Angew. Chem.*, 75, 417

(1963).

34. C.A. Peri, Gazz. Chim. Ital., 89, 1315 (1959).
35. M. Nagasawa and Totsuka, Jap. Pat. 12949, Chem. Abstr., 55, 892 (1961).
36. K. Glen and R. Schwab, Angew. Chem., 62, 320 (1950).
37. E.J. Kupchik and P.J. Calabretta, Inorg. Chem., 4, 973 (1965).
38. A.A. Somerville, U.S. Pat. 2549396; Chem. Abstr., 45, 5966 (1951).
39. R.J. Magee and J.O. Hill, Rev. Anal. Chem., VIII, 5 (1985).
40. E. Donaldson, Talanta, 23, 417 (1976).
41. F. Chengguang and Z. Bencheng, Fenxi Huaxue, 9, 737 (1981); Chem. Abstr., 97, 84123f (1982).
42. G.E. Manoussakis, E.D. Micromastoras and C.A. Tsipis, Z. Anorg. Allg. Chem., 403, 87 (1974).
43. J.C. Tou and C.S. Wang, J. Organometal. Chem., 34, 141 (1972).
44. G. Manoussakis and P. Karayannidis, Inorg. Nucl. Chem. Lett., 6 71 (1970).
45. G. Manoussakis and C. Tsipis, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 743 (1973).
46. G. Manoussakis and C. Tsipis, Z. Anorg. Allg. Chem., 398, 88 (1973).
47. B.C. Wood and R.K. Skogerboe, Appl. Spectrosc., 27, 10 (1973).
48. J.F. Villa, M.M. Bursey and W.E. Hatfield, J.C.S. Chem. Commun., 307 (1971).
49. J.F. Villa, D.A. Chatfield, M.M. Bursey and W.E. Hatfield, Inorg. Chim. Acta, 6, 332 (1972).
50. P.J. Hauser and A.F. Schreiner, Inorg. Chim. Acta, 9, 113

- (1974).
51. J. Magner, H. Meierer and R.Z. Neeb, *Anal. Chem.*, 311, 249 (1982).
52. G. Drasch, L. Meyer and G.Z. Kanert, *Anal. Chem.* 311, 571 (1982).
53. M.L. Riekkola, *Acta Chem. Scand.*, 37, 691 (1983).
54. S.K. Sengupta and S. Kumar, *Thermochim. Acta*, 72, 349 (1984).
55. S.V. Larionov, *Zh. Neorg. Khim.*, 24, 1446 (1979).
56. J.O. Hill and R.J. Magee, *Rev. Inorg. Chem.*, 3, 141 (1981).
57. M.A. Bernard and M.M. Borel, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 3066 (1969).
58. G.P. Afanasova, I.V. Shkhiyants, N.A. Nechitailo, V.V. Sher and P.I. Sanim, *Neftekhimiya*, 11, 911 (1971); *Chem. Abstr.*, 76, 77050t (1972).
59. S. Kumar and N.K. Kaushik, *Thermochim. Acta*, 41, 19 (1980).
60. M. Lalia-Kantouri, A.G. Christofides and G.E. Manoussakis, *J. Thermal Anal.*, 29, 279 (1984).
61. M. Lalia-Kantouri and G.E. Manoussakis, *J. Thermal Anal.*, 2, 1151 (1984).
62. M. Lalia-Kantouri, A. Christofides and G.E. Manoussakis, *J. Thermal Anal.*, 30, 399 (1985).
63. H.B. Singh, S. Maheshwari and H. Tomer, *Thermochim. Acta*, 64, 47 (1983).
64. R.M. Izatt, E.H. Redd and J.J. Christensen, *Thermochim. Acta*, 64, 355 (1983).
65. B. Annuar, J.O. Hill, D.J. McIvor and R.J. Magee, *Thermochim. Acta*, 9, 143 (1974).
66. K.J. Cavell, J.O. Hill and R.J. Magee, *J. Chem. Soc., Dalton*

- Trans., 763 (1980).
67. S.J. Ashcroft, J. Chem. Soc., 1020 (1970).
 68. K.J. Cavell, J.O. Hill and R.J. Magee, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1638 (1980).
 69. C. Airoidi, J. Chem. Soc.; Dalton Trans., 369 (1985).
 70. D.R. Dakternieks and D.P. Graddon, Aust. J. Chem., 24, 2509 (1971).
 71. L. Ang and D.P. Graddon, Aust. J. Chem., 29, 1429 (1976).
 72. D.R. Dakternieks and D.P. Graddon, Aust. J. Chem., 23, 1989 (1970).
 73. D.R. Dakternieks and D.P. Graddon, Aust. J. Chem., 24, 2077 (1971).
 74. D.P. Graddon and S. Prakash, Aust. J. Chem., 27, 2099 (1974).
 75. D.P. Graddon and I.A. Siddiqi, Aust. J. Chem. 30, 2133 (1977).
 76. P.M. Burkinshaw and C.T. Mortimer, Coord. Chem. Rev., 48, 101 (1983).
 77. G. Pilcher and H.A. Skinner, "The Chemistry of the Metal-Carbon Bond", John Wiley & Sons Ltd, 43 (1982).
 78. H.A. Skinner, Adv. Organomet. Chem., 2, 49 (1964).
 79. J.D. Cox and G. Pilcher "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London (1970).
 80. G. Pilcher, "Thermochemistry and Thermodynamics", Phys. Chem. Series 2, Vol. 10, Int. Rev. Sci., Butterworths, London (1975).
 81. J.B. Pedley and J. Rylance, "Sussex-NPL Computer Analysed Thermochemical Data, Organic and Organometallic Compounds", University of Sussex, Brighton (1977).
 82. S.J. Ashcroft and C.T. Mortimer, "Thermochemistry of Transi

- tion Metal Complexes", Academic Press, New York, 137 (1970).
83. M.A.V. Ribeiro da Silva, "Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biochemical Systems", NATO ASI Series (1984).
84. D.C. Bradley, Progr. Inorg. Chem., 2, 303 (1960).
85. R.C. Mehrotra, Inorg. Chim. Acta Rev., 1, 99 (1967).
86. D.C. Bradley, R.C. Mehrotra and D.P. Gour, "Metal Alkoxides", Academic Press (1978).
87. D.C. Bradley and K.J. Fisher, "M.T.P. International Review of Science, General Chemistry of the Transition Metals", Butterworths, London, Vol. 5, pp. 65 (1972).
88. D.C. Bradley, Adv. Inorg. Radiochem., 15, 259 (1972).
89. H. Burger and H.J. Neese, Chimica, 24, 209 (1970).
90. F.M. Lappert and B. Prokai, Adv. Organometal. Chem., 5, 225
91. D.C. Bradley and M.J. Hillyer, Trans. Faraday Soc., 62, 2374 (1966).
92. T. Charnley, C.T. Mortimer and H.A. Skinner, J. Chem. Soc., 1181 (1953).
93. V.I. Tel'noi and I.B. Rabinovich, Russ. Chem. Rev., 689 (1977).

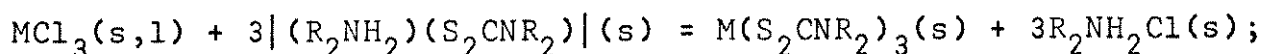
2. OBJETIVOS

A finalidade deste trabalho visa o estudo termoquímico dos quelatos de dietil e di-n-butilditiocarbamato com trihaletos de P, As, Sb e Bi, como também dos alcóxidos trietóxido e tri-n-butóxido e do tris(dietilamido) de arsênio (III), onde destacamos os seguintes pontos específicos:

- A preparação dos ligantes, quelatos, alcóxidos e do tris(dietilamido) de arsênio (III), e a caracterização dos respectivos compostos por intermédio de várias técnicas.

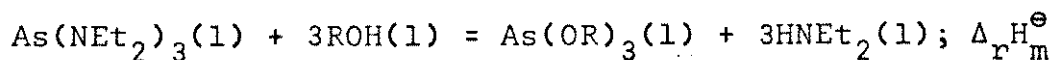
- A partir de medidas calorimétricas em solução, obter parâmetros termoquímicos referentes as seguintes reações genéricas:

a) Para os quelatos:

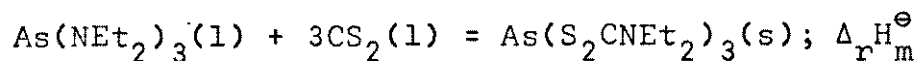


$$\Delta_r H_m^\ominus$$

b) Para os alcóxidos de arsênio (III):



c) Para o tris(dietilamido) de arsênio (III):



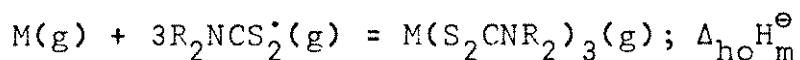
- A determinação das entalpias padrão molar de formação em fase sólida, $\Delta_f H_m^\ominus(s)$, para os quelatos e em fase líquida, $\Delta_f H_m^\ominus(l)$, para os alcóxidos e o tris(dietilamido) de As(III).

- A determinação das entalpias padrão molar de sublimação, $\Delta_{sub} H_m^\ominus$, dos quelatos e as entalpias padrão molar de vaporização, $\Delta_{vap} H_m^\ominus$, dos alcóxidos e do tris(dietilamido) de As(III).

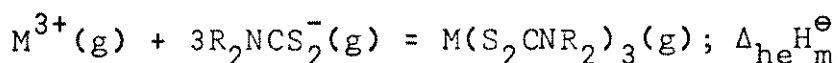
A partir destes dados obter as entalpias padrão molar de formação em fase gasosa, $\Delta_f H_m^\ominus(g)$.

- A obtenção das entalpias padrão molar média de dissociação da ligação metal-enxofre, $\bar{D}(M-S)$, nos quelatos, considerando:

a) Os parâmetros homolíticos:



b) Os parâmetros heterolíticos:



- A obtenção das entalpias padrão molar média de dissociação da ligação arsênio-oxigênio, $\bar{D}(As-O)$ nos alcóxidos e arsênio-nitrogênio, $\bar{D}(As-N)$, no tris(diethylamido).

- Estabelecer correlação entre os valores obtidos para $\bar{D}(M-S)$ nas duas séries de quelatos. Correlacionar os valores de $\bar{D}(As-O)$ com outros alcóxidos, e estes com $\bar{D}(As-N)$ no trisdietilamido.

- Verificar a influência da cadeia do radical alquila, através dos efeitos estéricos e indutivos na efetividade da ligação metal-enxofre e arsênio-oxigênio nos quelatos e alcóxidos, respectivamente.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritos os métodos de purificação dos solventes e haletos metálicos, além dos métodos de preparação e purificação dos ligantes, quelatos, cloridratos, alcóxidos e do tris(diethylamido) de arsênio. Serão também descritos os métodos analíticos e instrumentais utilizados nas caracterizações, bem como a apresentação da aparelhagem e dos métodos usados nas determinações dos parâmetros termoquímicos.

3.1. Purificação dos Solventes

Os solventes utilizados nas preparações dos compostos e nas medidas calorimétricas em solução foram purificadas conforme métodos mencionados na literatura (1), os quais são descritos abaixo, resumidamente:

Éter de Petróleo 313-333K (Baker) - Foi seco com fitas de sódio metálico por aproximadamente 20 horas e destilado.

Tetracloreto de Carbono (Merck) - Foi seco com cloreto de cálcio anidro cerca de 16 horas e destilado a 350K.

Benzeno (Merck) - Foi tratado com cloreto de cálcio anidro por aproximadamente 20 horas e decantado. Em seguida foi seco com fitas de sódio metálico e destilado a 353K.

Éter Etílico (Carlo Erba) e n-Hexano (Quimis) - Receberam o mesmo tratamento do benzeno.

Acetona (Merck) - Usada para fins preparativos e calou

rimétricos dos quelatos. Sendo portanto seca em cloreto de cálcio anidro em torno de 25 horas e destilada a 329K.

Clorofórmio (Merck) - Foi seco em cloreto de cálcio anidro por aproximadamente 28 horas e destilado a 334K.

Solução de Hidróxido de Sódio 0,1M - Uma solução de hidróxido de sódio 0,1M foi preparada e padronizada conforme métodos descritos na literatura (2).

Água - A água usada foi bidestilada.

3.2. Preparação e Purificação dos Reagentes

Tricloreto de Fósforo (Fischer) - Foi purificado conforme método descrito por Chaud (3), que consiste em uma sequência de destilações, sendo que o destilado não deve apresentar desprendimento de HCl na câmara seca.

Tricloreto de Arsênico (Carlo Erba) - Foi purificado pelo processo de destilação, o qual destilou a 405K.

Tricloreto de Antimônio (Merck) - Purificou-se através de sublimação à pressão reduzida e à temperatura de 343K.

Tricloreto de Bismuto (Carlo Erba) - Foi purificado por sublimação à pressão reduzida e à temperatura de 443K.

Todas as operações envolvendo estes haletos metálicos foram realizadas em câmara seca, sob atmosfera inerte de nitrogênio a fim de se evitar uma possível hidrólise, uma vez que, os mesmos são bastante sensíveis a umidade do ar.

Dissulfeto de Carbono (MCB) - Foi purificado pelo processo de destilação, o qual destilou a 319K.

Dietilamina (Merck), Di-n-butilamina (Merck) e Trietilamina (Riedel-de Haën) - Foram tratadas pelo processo de destilação, coletando-se os reagentes a 329K, 438K e a 362K, respectivamente.

Sódio Metálico - Tratou-se através da lavagem com etanol e foi usado em seguida.

Álcool Etílico (Merck) - Foi tratado com óxido de cálcio (previamente calcinado a 1173K, por 2 horas) por aproximadamente 20 horas e destilado a 351K. Em seguida adicionou-se magnésio e iodo metálico, deixou-se refluxar e redestilou-se, sendo usado em seguida.

Álcool n-Butílico (Merck) - Foi tratado de maneira idêntica ao álcool etílico, destilando a 391K.

Dietilditioicarbamato de Dietilamônio - Este sal foi preparado conforme método descrito por Cavell (4). Adicionou-se dissulfeto de carbono (em excesso) a uma solução 25% (volume/volume) de dietilamina em acetona.

Pelo fato da reação entre o CS_2 e a HNEt_2 ser extremamente exotérmica, o CS_2 foi adicionado lentamente através de um funil de adição com agitação constante à solução de HNEt_2 , mantendo-se a temperatura em 263K usando-se um banho de gelo-sal durante toda a adição. Depois de completada a reação, evaporou-se aproximadamente a metade do volume da solução obtida,

através de um evaporador rotatório, ocorrendo a precipitação de cristais sólidos de coloração amarela, os quais foram filtrados e lavados por diversas vezes com éter de petróleo.

A purificação foi feita por recristalização em éter etílico à baixa temperatura e depois seco a vácuo.

Di-n-butilditioicarbamato de Di-n-butilamônio - Foi preparado de modo análogo ao sal dietilditioicarbamato de dietilamônio, sendo que o solvente foi evaporado através de uma corrente de nitrogênio, uma vez que, o composto sofre decomposição. A purificação foi realizada por recristalização em uma solução de acetona e éter de petróleo e depois seco a vácuo, obtendo-se um rendimento de 76%.

Tris(dietilamido) de Arsênio (III) - Este composto foi preparado conforme método sugerido por Davidson (5). Segundo este procedimento, uma quantidade de dietilamina equivalente a seis vezes a relação estequiométrica da reação, foi adicionada através de um funil de adição a uma solução de tricloreto de arsênio dissolvido em éter etílico, sob atmosfera de nitrogênio seco, com agitação e a temperatura de 263K, cuja temperatura foi mantida usando-se um banho de gelo-sal. Durante a adição ocorreu a formação de um precipitado branco de cloridrato de dietilamina. Depois de completada a reação, deixou-se à temperatura ambiente por 2 horas sob agitação. Após a filtração o solvente foi eliminado à pressão reduzida, obtendo-se um líquido oleoso de aspecto claro, o qual foi purificado por destilação fracionada à pressão reduzida. O produto resultante apresentou um rendimento de 82%.

3.3. Preparação e Purificação dos Produtos

O manuseio e as operações durante as preparações e nas etapas subsequentes foram realizadas em câmara seca sob atmosfera de nitrogênio e em sistema de linha de vácuo, esquematizado na figura 1.

Os quelatos quando sintetizados são regularmente estáveis à presença do ar.

Tris(dietilditioicarbamato) de Fósforo (III) - O método de preparação deste quelato citado na literatura consiste no uso da reação de inserção do CS_2 em $\text{P}(\text{NEt}_2)_3$ (6). Porém neste trabalho nós o preparamos segundo o método de Manoussakis (7) usado nas preparações dos quelatos de dietilditioicarbamato de As, Sb e Bi (III), o qual descreveremos a seguir:

Em um frasco de três bocas equipado com condensador de bola, funil de adição e agitador mecânico, adicionou-se 200 cm^3 de éter de petróleo, 7,09 g (97,00 mmoles) de dietilamina em excesso) e 3,69 g (48,50 mmoles) de dissulfeto de carbono. Em seguida gotejaram-se lentamente 2,22 g (16,10 mmoles) de tricloreto de fósforo sob atmosfera de nitrogênio seco e à temperatura de 193K usando-se um banho de gelo-seco e acetona, com agitação constante. Durante a adição do PCl_3 ocorreu a formação de um precipitado branco do cloridrato de dietilamina. Terminada a adição, a mistura obtida ficou por 1 hora à temperatura ambiente sob agitação e depois deixou-se em refluxo por aproximadamente 2 horas. Depois de resfriada, filtrou-se, sendo o filtrado evaporado à metade e colocado para cristalizar sob refrigeração, obtendo-se cristais sólidos de cor amarela, os quais foram recristali

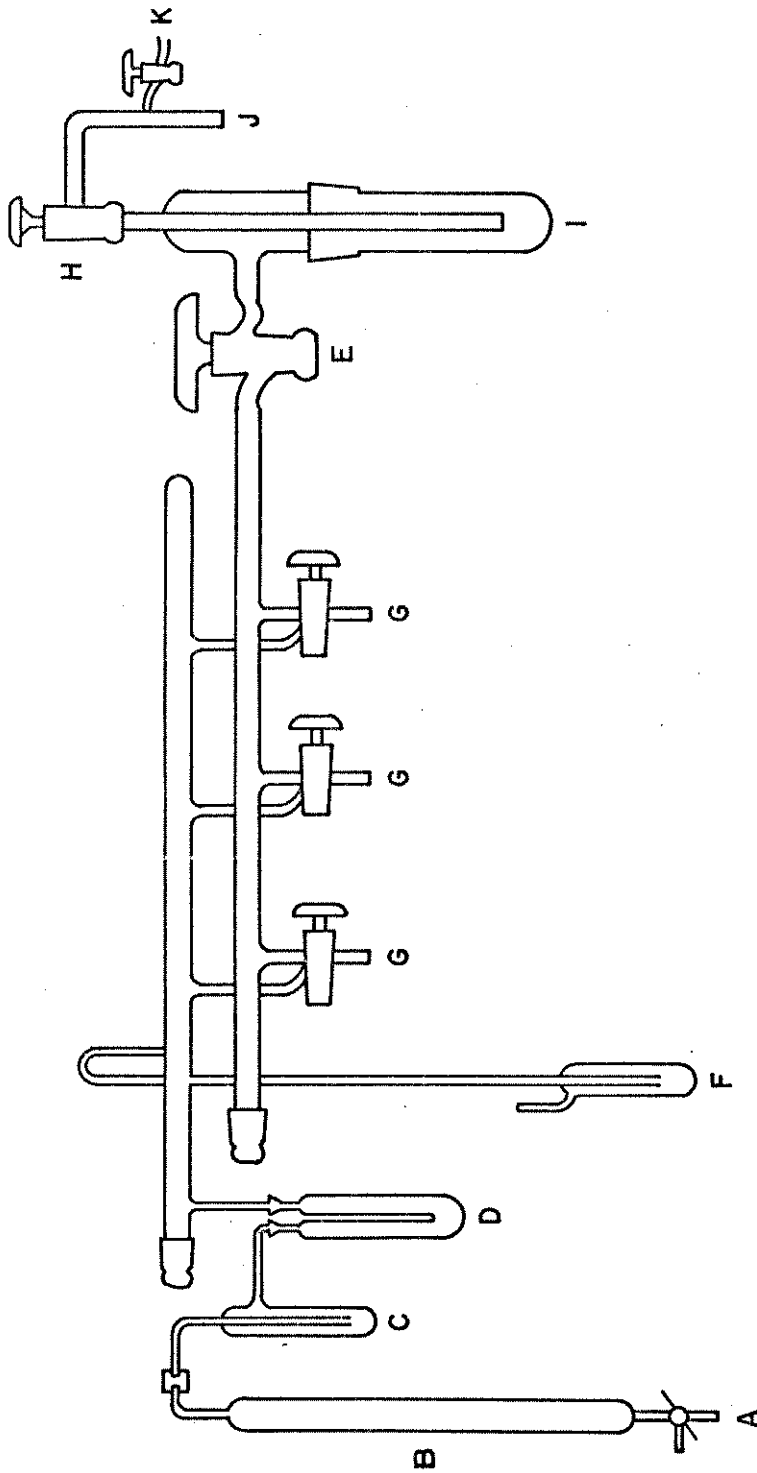


Figura 1 - Sistema de vácuo ou nitrogênio seco.

- | | |
|---|--|
| A - torneira para entrada de N_2 gasoso | G - torneira de vácuo/ N_2 |
| B - coluna de sílica gel | E e H - torneiras de segurança |
| C - "trap" | I - "trap" resfriado com N_2 líquido |
| D - "trap" resfriado com N_2 líquido | J - ligação com a bomba |
| F - válvula de segurança | K - torneira para entrada de ar |

zados em tetracloreto de carbono e secos a vácuo. O rendimento obtido foi em torno de 60%.

Tris(dietilditiocarbamato) de Arsênio (III) - Preparou-se de maneira semelhante ao quelato de fósforo, usando-se 200 cm³ de éter de petróleo, 15,71 g (214,80 mmoles) de dietilamina, 8,17 g (107,40 mmoles) de dissulfeto de carbono e 6,49 g (35,79 mmoles) de tricloreto de arsênico. Obteve-se cristais sólidos de coloração amarela. O rendimento foi de aproximadamente 70%.

Tris(dietilditiocarbamato) de Antimônio (III) - Usou-se 200 cm³ de éter de petróleo, 14,17 g (193,80 mmoles) de dietilamina, 7,43 g (97,60 mmoles) de dissulfeto de carbono e 7,38 g (32,30 mmoles) de tricloreto de antimônio. Obtendo-se cristais sólidos amarelos, com um rendimento em torno de 60%.

Tris(dietilditiocarbamato) de Bismuto (III) - Foram usados 200 cm³ de éter de petróleo, 10,66 g (145,80 mmoles) de dietilamina, 5,55 g (72,90 mmoles) de dissulfeto de carbono e 7,65 g (24,26 mmoles) de tricloreto de bismuto. Obtendo-se cristais sólidos de coloração amarela de forte tonalidade. O rendimento obtido foi por volta de 65%.

Tris(di-n-butilditiocarbamato) de Fósforo (III) usou-se 200 cm³ de éter de petróleo, 24,00 g (185,68 mmoles) de di-n-butilamina, 7,07 g (92,84 mmoles) de dissulfeto de carbono e 4,25 g (30,95 mmoles) de tricloreto de fósforo. Obtendo-se cristais sólidos amarelos, com um rendimento em torno de 65%.

Tris(di-n-butilditiocarbamato) de Arsênio (III) - Foi

preparado conforme o método descrito por Malatesta (8). Em um balão de 250 cm³ equipado com agitador magnético e funil de adição, colocaram-se 150 cm³ de álcool etílico e 3,45 g (150,00 mmoles) de sódio metálico, sob agitação e a temperatura de 263K, usando-se um banho de gelo-sal. Quando o sódio foi totalmente consumido, adicionaram-se 19,38 g (150,00 mmoles) de di-n-butilamina e 11,42 g (150,00 mmoles) de dissulfeto de carbono, que foi adicionado gota a gota nas mesmas condições anteriores, resultando uma solução de coloração amarela, referente ao sal $\text{Na}^+ \text{S}_2\text{CN}(\text{C}_4\text{H}_9)_2^-$.

Num balão de duas bocas de 1000 cm³ acoplado com funil de adição e agitador mecânico, contendo uma solução de 9,06 g (50,00 mmoles) de tricloreto arsênico e 500 cm³ de água bidestilada, adicionou-se lentamente à baixa temperatura e com agitação constante a solução anteriormente preparada. Durante a adição ocorreu a formação de um precipitado amarelo em forma de flocos. Em seguida filtrou-se em um funil de placa porosa e secou-se a vácuo. A purificação foi feita por recristalização, dissolvendo-se em acetona quente e deixando-se recristalizar sob refrigeração. O rendimento obtido foi em torno de 90%.

Tris(di-n-butilditioicarbamato) de Antimônio (III)- Preparou-se de modo análogo ao tris(di-n-butilditioicarbamato) de arsênio (III). Neste caso a solução amarela resultante, referente ao sal de sódio (150,00 mmoles), foi adicionada lentamente a uma solução de 11,40 g (50,00 mmoles) de tricloreto de antimônio e 500 cm³ de água. Foram isolados cristais amarelos com um rendimento de 93%.

Tris(di-n-butilditiocarbamato) de Bismuto (III) - A solução referente ao sal de sódio (150,00 mmoles) foi adicionada gota a gota a uma solução contendo 15,75 g (50,00 mmoles) de tri cloreto de bismuto e 500 cm³ de água. Obtendo-se cristais sólidos amarelos com um rendimento de aproximadamente 97%.

Cloridrato de Dietilamina - Foi preparado sob condições anidras passando-se uma corrente de HCl gasoso continuamente em uma solução de dietilamina em acetona seca, ocorrendo a formação de um precipitado branco. Em seguida filtrou-se em atmosfera de nitrogênio seco, e o sólido foi secado no sistema de linha de vácuo, obtendo-se cristais sólidos brancos sensíveis à umidade do ar.

Cloridrato de di-n-butilamina - Foi preparado usando-se o mesmo método de preparação do cloridrato de dietilamina. Isolando-se cristais sólidos brancos sensíveis à umidade do ar.

Trietóxido de Arsênio (III) - Foi preparado conforme método descrito por Moedritzer (9). Em um balão de três bocas equipado com agitador mecânico, condensador de refluxo e funil de adição, colocaram-se 350 cm³ de éter etílico, 350 cm³ de n-hexano anidros, 49,33 g (1080,00 mmoles) de etanol anidro e 102,88 g (1020,00 mmoles) de trietilamina. Em seguida adicionou-se lentamente 60,76 g (330,00 mmoles) de tricloreto de arsênico, recém destilado, sob atmosfera de nitrogênio seco e à baixa temperatura, usando-se banho de gelo. Durante a adição ocorreu grande formação de um precipitado branco de cloridrato de trietilamina. Terminada a reação, a mistura foi agitada por aproximadamente 2 horas à temperatura ambiente e filtrada sob atmos

fera de nitrogênio seco. O filtrado foi destilado e purificado através de destilações sucessivas, feitas cuidadosamente para se evitar contatos com a umidade atmosférica. Obteve-se um líquido límpido de aspecto oleoso e bastante higroscópico.

Tri-n-butóxido de Arsênio (III) - Em um balão de duas bocas equipado com agitador magnético e funil de adição, colocou-se em condições anidras, uma solução de 100 cm³ de benzeno e 11,89 g (58,29 mmoles) de tris(diethylamido) de arsênio (III). A esta solução foi gotejada 12,96 g (17,85 mmoles) de butanol anidro, sob atmosfera de nitrogênio seco, mantendo-se agitação constante à temperatura do banho de gelo. Terminada a adição do butanol, deixou-se a solução sob agitação por 2 horas à temperatura ambiente. Em seguida eliminou-se o solvente por meio de destilação, obtendo-se um líquido límpido de aspecto oleoso, cuja purificação foi feita através de destilações sucessivas num sistema de linha de vácuo, tomando-se cuidados especiais para se evitar contato com a umidade.

3.4. Análises Elementares

3.4.1. Características Gerais dos Compostos

A maioria dos compostos preparados são sólidos, com exceção do trietóxido, tri-n-butóxido e tris(diethylamido) de arsênio (III) que são líquidos. No caso dos compostos sólidos, após a obtenção, os mesmos foram secados antes de serem efetuadas as análises. Um controle preliminar era feito através de espectros infravermelho para se verificar a existência ou não de

água nos compostos, e também para verificar se realmente se confirmava a coordenação bidentada do ligante nos complexos.

Depois de se efetuar o teste de estabilidade quanto à umidade atmosférica, através de uma balança colocando-se um pequeno pesa-filtro com uma certa quantidade do composto exposto ao ar e verificando-se constantemente se havia variação de massa durante o intervalo de tempo de 1 hora. Constatou-se que são os cloridratos de dietilamina e di-n-butilamina eram higroscópicos. Como também os compostos de trietóxido, tri-n-butóxido e tris (dietilamido) de arsênio (III), para os quais este comportamento foi observado visualmente.

Como os cloridratos são higroscópicos, as suas pesagens para fins analíticos foram feitas em pequenos pesa-filtros, usando-se uma balança mecânica Mettler H54AR, para os quais foram feitas análises de cloreto e de nitrogênio em nosso laboratório.

3.4.2. Análise de Cloreto

O cloreto foi determinado por titulação potenciométrica com nitrato de prata conforme método descrito por Vogel (10), usando-se um potenciômetro Metrohns Herisan, modelo E500. Dissolveu-se aproximadamente 15 mg da amostra do cloridrato em 25 cm³ de água, e a esta solução adicionou-se 5 cm³ de uma solução de ácido nítrico 0,05M, sendo a titulação feita com nitrato de prata 0,025M. O valor final obtido, foi a média de três determinações realizadas para os cloridratos de dietil e di-n-butilamina.

3.4.3. Análise de Nitrogênio

O nitrogênio dos cloridratos foi analisado pelo método mencionado por Kjeldahl (11). Foi preparada uma mistura de 30 mg da amostra, 2,5 cm³ de ácido sulfúrico concentrado, 40 mg de óxido de mercúrio, 20 mg de sulfato de potássio e deixou-se a mistura em digestão por aproximadamente 8 horas. Terminada a digestão a mistura foi transferida para um sistema de destilação, o qual encontra-se esquematizado na figura 2, e foi tratada com uma solução de tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio. A amônia liberada foi coletada em um erlenmeyer contendo uma solução de ácido bórico 5% e um indicador misto constituído de vermelho de metila e azul de metileno, sendo titulada com uma solução de ácido sulfúrico 0,02095N.

Foram feitas três determinações para cada cloridrato e o valor final foi a média destas três determinações.

3.4.4. Análise de Hidrogênio, Carbono e Nitrogênio

As análises de C, H e N de todos os quelatos e dos ligantes dietilditiocarbamato de dietilamônio e di-n-butilditiocarbamato de di-n-butilamônio foram realizadas em um sistema de micro análise do Centro de Pesquisa da Rhodia em Paulínia-SP.

3.5. Determinações dos Intervalos de Fusão

Para os quelatos e os ligantes, que são insensíveis à umidade atmosférica, os intervalos de fusão foram determinados

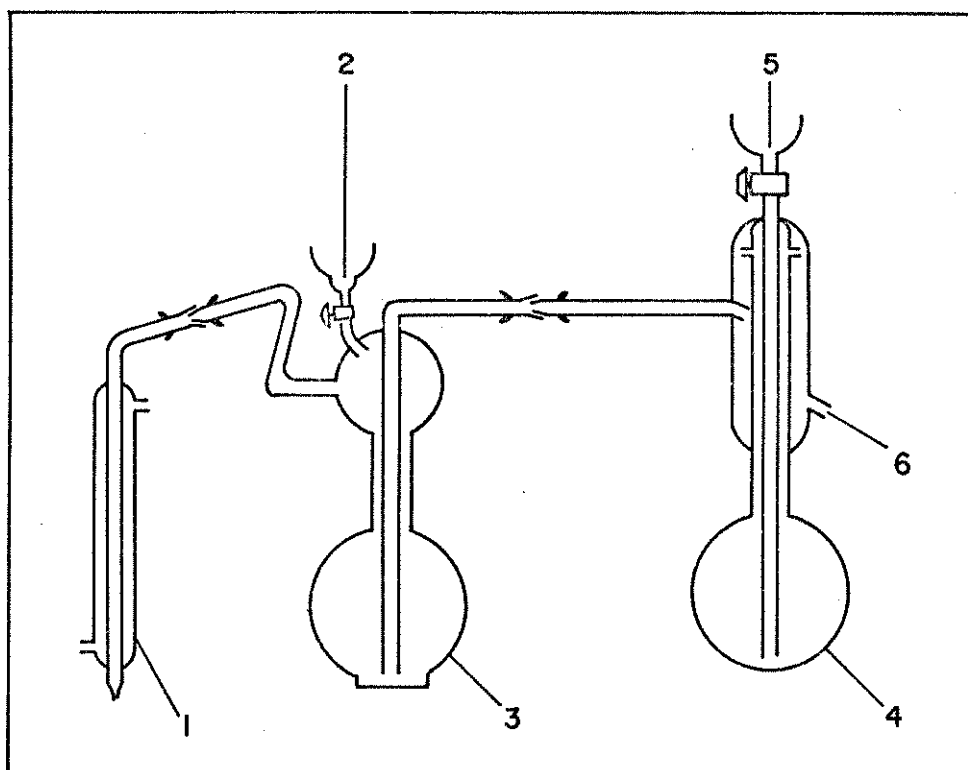


Figura 2 - Aparelho para destilação de amônia.

1 - Condensador, 2 - Funil para adi
 ção da amostra digerida e NaOH ,
 3 - Frasco de reação, 4 - Gerador
 de vapor, 5 - Funil para adição de
 água e 6 - Saída de material após
 destilação.

colocando-se as amostras entre lâminulas de vidro e usando-se um aparelho de placa de Kofler com microscópio (Termopan Ultramicroscope, Reichert) que possibilita o uso de luz polarizada. O aquecimento em todos os casos processou-se à baixa velocidade, 3K/min.

No caso dos cloridratos de dietil e di-n-butilamina , que são sensíveis à umidade do ar, as amostras foram colocadas em

tubos capilares e usou-se um aparelho Unimelt Capillary Point Apparatus. Os capilares foram preparados em câmara seca e sela dos com fita de teflon.

3.6. Determinações dos Intervalos de Ebulição

Os intervalos de ebulição dos compostos trietóxido, tri-n-butóxido e tris(diethylamido) de arsênio (III) foram deter minados durante a destilação dos referidos compostos, observan do-se a temperatura interna num sistema de destilação quando inicia-se a ebulição, através de um termômetro com junta esme rilhada, acoplado ao sistema.

3.7. Espectrofotometria na Região do Infravermelho

Para os quelatos, os ligantes ditiocarbamatos e clori dratos que são sólidos, os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 399B. Os espectros foram registrados na região de 4000 a 400 cm^{-1} , através da técnica de emulsão, usando-se janelas de cloreto de sódio. Na faixa entre 4000 a 1350 cm^{-1} usou-se uma emulsão de Fluorolube LG 160 e entre 1350 e 400 cm^{-1} usou-se uma emulsão de Nujol. A preparação das janelas referentes aos clori dratos foi feita em câmara seca e transportada em um pequeno des secador.

No caso dos compostos trietóxido, tri-n-butóxido e tris(diethylamido) de arsênio (III), que são líquidos, usou-se a técnica de filme, em janela de cloreto de sódio, na região de

4000 a 400 cm^{-1} .

3.8. Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

Os espectros de ressonância magnética nuclear protônica para os compostos trietóxido e tri-n-butóxido de arsênio (III) foram obtidos em tetracloreto de carbono previamente seco, tendo como padrão interno o tetrametilsilano (TMS), à temperatura de 306K e frequência de 60 Hz, usando-se um aparelho Varian modelo T-60.

3.9. Espectrometria de Massa

As medidas espectrométricas de massa dos quelatos e dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Varian, modelo MAT-311A, usando-se uma energia de ionização de 70 eV, com temperatura da sonda em torno de 573K e ajustando-se outros parâmetros instrumentais para maximizar os sinais dos íons registrados.

A obtenção dos espectros foi estendida até uma relação m/e alta, objetivando verificar a presença de picos moleculares correspondentes aos quelatos em fase gasosa e de fragmentos dos ligantes ou a ocorrência de combinações químicas entre os fragmentos.

Também foram obtidos espectros de massa para os alcóxidos de As (III) à baixa resolução.

3.10. Termogravimetria

Curvas termogravimétricas foram obtidas para os quela

tos, os ligantes e os cloridratos, usando-se uma termobalança Perkin-Elmer modelo TGS-1, através do método termogravimétrico dinâmico (12), pelo qual a amostra é usada com massa na faixa de aproximadamente 1 mg, pesada na própria termobalança, é aquecida com uma taxa de aquecimento de 5K/min e a velocidade do papel do registrador 5 mm/min, em atmosfera de nitrogênio.

De acordo com as características térmicas dos compostos, tomou-se diferentes intervalos de temperaturas. Para os compostos que apresentam resíduo final, aqueceu-se até à temperatura de 1073K e para os que não apresentam resíduo, aqueceu-se até ocorrer a perda completa da massa.

Devido a não linearidade entre a temperatura do termopar e da amostra, as temperaturas de inflexão registradas foram corrigidas ao longo de cada curva termogravimétrica. Para tal correção, todas as temperaturas de inflexão foram corrigidas através de uma curva de calibração com base nas temperaturas Curie (TC) de várias substâncias ferromagnéticas, tais como, alumínio (TC = 436K), níquel (TC = 627K), etc. (13).

3.11. Medidas Calorimétricas em Solução

As medidas dos efeitos térmicos referentes aos processos de dissolução foram realizadas em um Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1 (calorímetro isoperibólico), o qual se encontra esquematizado em forma de diagrama na figura 3.

O calorímetro é constituído de um vaso de reação de vidro (borosilicato) com capacidade de 100 cm³ 1, contendo um termistor 2 e uma resistência de aquecimento de 50 ohms 3, ligado à

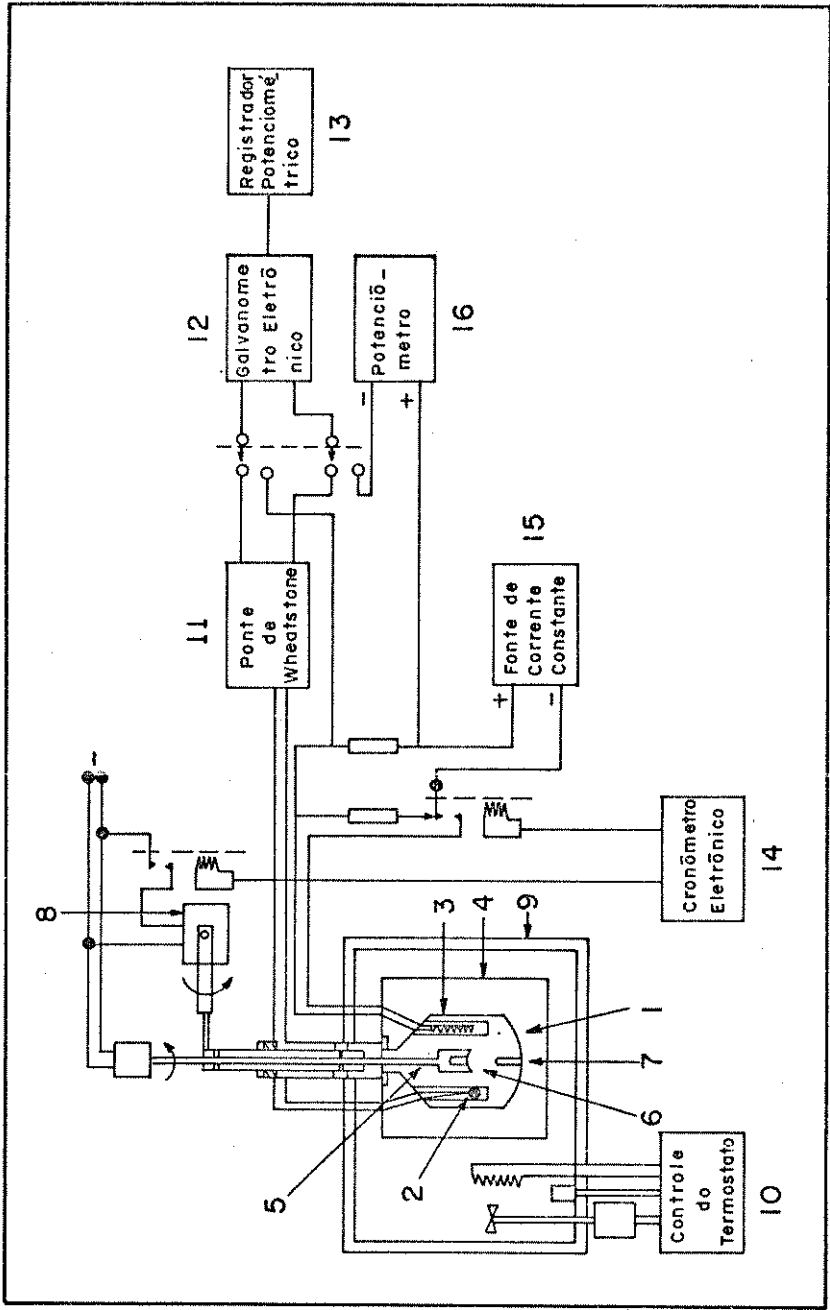


Figura 3 - Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1

tampa da "jaqueta" calorimétrica (um cilindro de bronze cromado) contendo um agitador de ouro com hélices 5 que gira no interior do vaso de reação (vaso calorimétrico) e cujas hélices 6 possibilitam o encaixe de uma ampola de vidro de forma cilíndrica, ilustrada na figura 4, que contém a amostra a ser dissolvida. Logo, para que o processo seja iniciado é necessário que o equilíbrio térmico entre o solvente no interior do vaso calorimétrico e seus arredores seja estabelecido. Então a dissolução pode ser efetuada, pressionando-se o agitador contendo a ampola contra um "dedo" de safira 7, localizado no fundo do vaso de reação através do auxílio de um dispositivo 8.

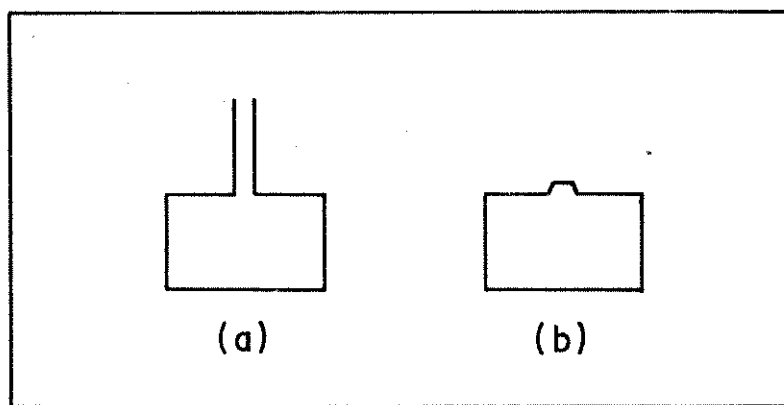


Figura 4 - a) ampola aberta e b) ampola fechada.

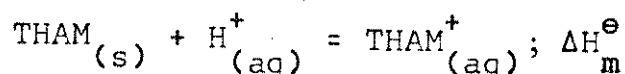
A "jaqueta" calorimétrica 4 contendo o vaso de reação, fica mergulhada em um termostato 9 com água cuja temperatura pode ser mantida constante em aproximadamente 0,001K. Todas as medidas foram feitas a $(298,15 \pm 0,02\text{K})$ (14). Esta estabilidade é conseguida por um controlador proporcional 10 e também pelo uso de outro termostato externo (Heto, modelo Hetotherm) regulado para 297,15K, não mostrado no diagrama, sendo sua temperatura controlada independentemente e pré-termostatizada por outro termostato, com temperatura mantida a aproximadamente 290K (Braun, modelo Frigomix), que também não é representado no diagrama.

O termistor 2 de aproximadamente 2000 ohms (coeficiente de temperatura em torno de 80 ohms K^{-1} a 298K), que liga-se a um dos braços de uma ponte de Wheatstone de seis décadas (0,01 a 6111,11 ohms) 11, e esta por sua vez, liga-se a um galvanômetro eletrônico Hewlett Packard 419A 12 que funciona como amplificador de sinal e cuja saída está acoplada a um registrador potenciômetro Goerz Electro, modelo S 13.

A calibração elétrica do calorímetro é feita através do resistor 3, do cronômetro eletrônico 14 e da fonte de corrente 15 com uma potência de saída que pode ser regulada entre 20 e 500 mW (14). A medida da resistência do termistor é feita através da fonte de corrente 15 e pelo potenciômetro 16, com intervalo de medida entre 0,9900 e 1,01999V e com precisão de 1:50.000 (14).

A exatidão e a reprodutibilidade do calorímetro foram testadas anteriormente por Silva (15), por meio da medida da entalpia molar de dissolução do THAM, tris-hidroximetilaminometano, em solução de HCl 0,1M, segundo recomendação da IUPAC (16) para

este tipo de calibração. Sendo as medidas obtidas através da seguinte reação calorimétrica:



A entalpia de reação obtida $-(29,71 \pm 0,21) \text{ kJmol}^{-1}$, apresenta um valor concordante com os valores citados na literatura, como mostrado na tabela 1.

Tabela 1 - Entalpia padrão molar de dissolução do THAM em 100 cm^3 de HCl 0,1M a 298K.

Autor	$-\Delta H_m^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$	Referência
Irving e Wadso	$29,73 \pm 0,016$	17
Sunner e Wadso	$29,752 \pm 0,004$	18
Ojelund e Wadso	$29,757 \pm 0,008$	19
Hill, Ojelund e Wadso	$29,744 \pm 0,003$	20
Vanderzee e King	$29,748 \pm 0,016$	21
Curnutt	$29,773 \pm 0,016$	21
Gunn (*)	$29,736 \pm 0,003$	22
Silva (**)	$29,71 \pm 0,21$	15

(*) Valor recomendado pela IUPAC

(**) Valor obtido em nosso laboratório

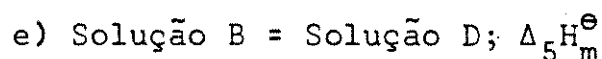
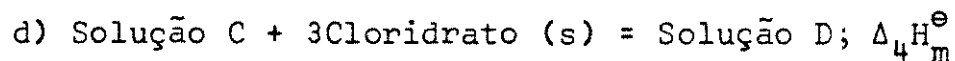
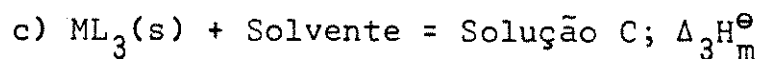
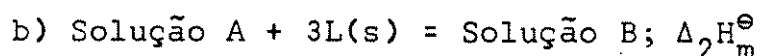
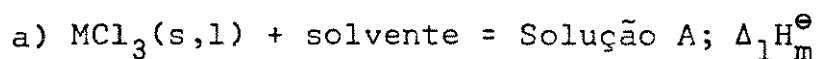
Para obtenção das medidas referentes aos efeitos térmicos de dissolução das substâncias usou-se a técnica de quebra de

ampola, cujo procedimento já é bastante conhecido (23 - 27).

Em ampolas de vidro com paredes bastantes finas, figura 4, para que sejam facilmente quebradas no interior do vaso calorimétrico (28), foram introduzidas as massas das amostras e para as pesagens usou-se uma micro-balança eletrônica, modelo METTLER-22. Estas ampolas foram seladas em um micro-maçarico, acoplado com um sistema de refrigeração, para evitar que as substâncias sofressem fusão, decomposição ou vaporização. As amostras sólidas foram previamente trituradas e colocadas nas ampolas através de pequenos funis de vidro, e as amostras líquidas foram colocadas através de micro-seringas. As amostras referentes às substâncias higroscópicas foram manuseadas em câmara seca, sob atmosfera de nitrogênio.

Depois de preparadas as referidas ampolas, estas foram quebradas no vaso de reação calorimétrico contendo 100 cm³ do solvente apropriado, após atingido o equilíbrio térmico. A escolha dos solventes, para cada caso, foi feita em função de suas capacidades em dissolver as substâncias reagentes e os produtos, e por proporcionarem efeitos térmicos de dissolução mensuráveis.

De um modo geral os processos calorimétricos referentes aos quelatos, para os quais mediram-se os efeitos térmicos, seguiram o seguinte esquema de reações:



Em (a) uma ampola contendo uma certa massa do haleto (MCl_3) foi quebrada em 100 cm^3 do solvente predeterminado, obtendo-se a solução A. Em (b) foi quebrada uma ampola do ligante ditiocarbamato (L) sobre a solução A, obtida anteriormente. No processo (c) uma ampola do quelato (ML_3) foi quebrada em outros 100 cm^3 do mesmo solvente usado, resultando a solução C. Em (d) quebrou-se sobre a solução C outra ampola contendo massa do cloridrato, dando a solução D. E em (e) como todos os processos de diluição, de $\Delta_1 H_m^\ominus$ a $\Delta_4 H_m^\ominus$, foram determinados experimentalmente e seguiram um rigoroso controle estequiométrico que foi mantido por todo o ciclo termoquímico, tem-se então que as soluções B e D são termodinamicamente equivalentes, e desta forma $\Delta_5 H_m^\ominus$ é zero.

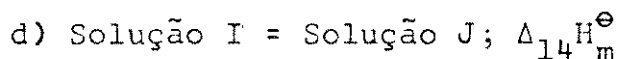
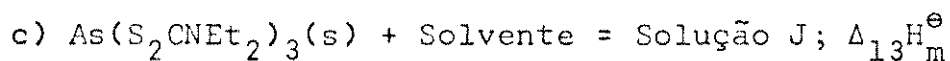
Para os alcóxidos e o tris(dietilamido) de arsênio (III) os processos calorimétricos também foram feitos, usando-se ciclos termoquímicos adequados.

Os compostos trietóxido e tri-n-butóxido de arsênio (III) seguiram o seguinte esquema de reações:

- a) $\text{As}(\text{NEt}_2)_3(1) + \text{Solvente} = \text{Solução E}; \Delta_6 H_m^\ominus$
- b) $\text{Solução E} + 3\text{HOR}(1) = \text{Solução F}; \Delta_7 H_m^\ominus$
- c) $\text{As}(\text{OR})_3(1) + \text{Solvente} = \text{Solução G}; \Delta_8 H_m^\ominus$
- d) $\text{Solução G} + 3\text{HNEt}_2(1) = \text{Solução H}; \Delta_9 H_m^\ominus$
- e) $\text{Solução F} = \text{Solução H}; \Delta_{10} H_m^\ominus$

O composto tris(dietilamido) de arsênio (III) seguiu o seguinte esquema de reações:

- a) $3\text{CS}_2(1) + \text{Solvente} = \text{Solução H}; \Delta_{11} H_m^\ominus$
- b) $\text{Solução H} + \text{As}(\text{NEt}_2)_3(1) = \text{Solução I}; \Delta_{12} H_m^\ominus$



As massas das referidas amostras foram usadas em quantidades suficientes a fim de satisfazer as relações estequiométricas dos compostos formados. Para as determinações referentes ao estudo de um determinado composto usou-se sempre o mesmo tipo de solvente em todos os processos calorimétricos.

Para se obter o valor do efeito térmico resultante dos processos anteriormente mencionados, realizou-se em média oito medidas para cada processo, utilizando-se em cada medida massas diferentes.

3.12. Medidas Calorimétricas Exploratórias Diferenciais

As medidas calorimétricas exploratórias diferenciais foram feitas em um Calorímetro Exploratório Diferencial Perkin-Elmer modelo DSC-2. A parte básica e o princípio de funcionamento é descrito a seguir como ilustra a figura 5.

O bloco I é constituído de dois fornos (II e III) e de quatro resistências (R_1 , R_2 , R_1' e R_2') operados em atmosfera de nitrogênio seco. A amostra é colocada no forno I e a referência (uma panela de alumínio vazia) coloca-se no forno II. Passa-se uma corrente elétrica pelas resistências de aquecimento R_2 e R_2' , usando-se um programador linear que permite um aquecimento com velocidade constante. As resistências sensoras R_1 e R_1' passam a ter valores diferentes quando detectam transições na amostra que envolvam liberação ou absorção de energia resultantes do aqueci

mento. Esta diferença realimenta automaticamente a fonte de corrente de R_2 da amostra que no caso passa a fornecer mais energia à mesma, compensando a diferença de temperatura entre a referência e a amostra. Logo, este acréscimo de energia será registrado graficamente por um registrador acoplado ao aparelho, a partir do qual obtém-se a variação de entalpia da transição (29).

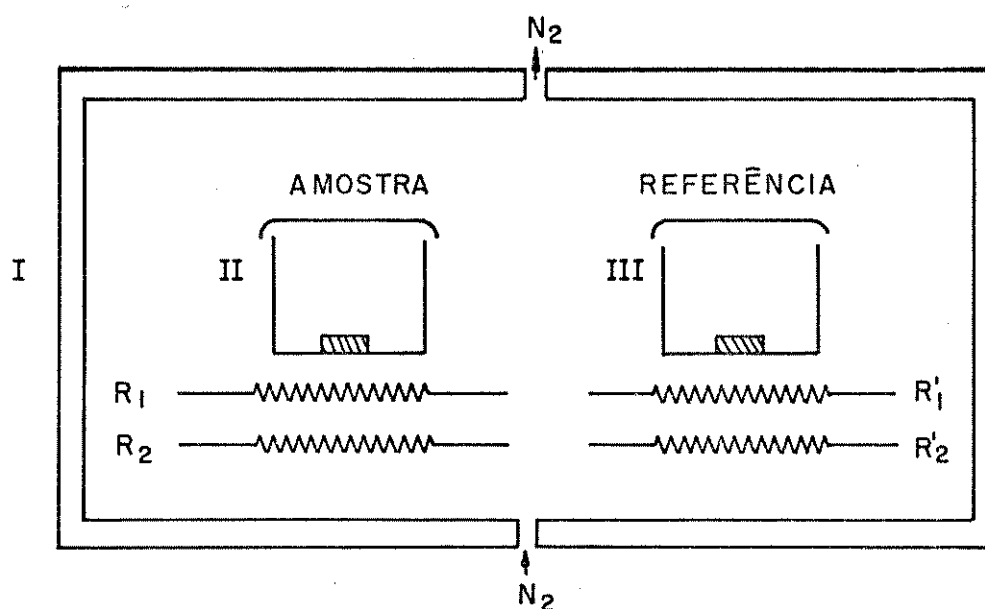


Figura 5 - Parte básica do Calorímetro Exploratório Diferencial.

3.12.1. Medidas da Entalpia Padrão Molar de Fusão dos Quelatos e da Entalpia Padrão Molar de Vaporização do Tri-n-butóxi do e Tris(dietilamido) de Arsênio (III)

Para determinação destes parâmetros energéticos, foram feitas de três a cinco medidas com diferentes massas, sendo as condições de operação do aparelho ajustadas no sentido de que os picos correspondentes às transições tivessem áreas de fáceis me

didas, pois, os valores dos parâmetros medidos são proporcionais às áreas dos picos obtidos durante uma transformação energética. Para o cálculo das áreas fez-se uso de um Planímetro Biegunowy PPL 1 Nr 10704. Uma amostra de índio metálico foi usada como padrão, uma vez que, sua entalpia de fusão é bem definida (29).

A calibração do aparelho foi feita usando-se uma amostra de 4,531 mg do índio metálico e nas seguintes condições para cada caso:

a) Para os quelatos de dietilditioicarbamato: potência elétrica de 10 mcal/s, taxa de aquecimento de 40 K/min e velocidade do papel de registro de 40 mm/min.

b) Para os quelatos de di-n-butilditioicarbamato: potência elétrica de 5 mcal/s, taxa de aquecimento de 10 K/min e velocidade do papel de registro 40 mm/min.

c) Para os alcóxidos e para o tris(dietilamido) de arsênio (III): potência elétrica de 10 mcal/s, taxa de aquecimento de 10 K/min e velocidade do papel de registro de 40 mm/min.

As amostras referentes aos alcóxidos e ao tris(dietilamido) de arsênio (III) foram colocadas em painéis de alumínio e seladas em câmara seca, sob atmosfera de nitrogênio.

3.12.2. Medidas das Capacidades Caloríficas Padrão dos Quelatos em Fase Sólida e Líquida

Estas medidas foram feitas segundo o método proposto por O'Neill (30), que em termos gerais consiste em:

a) coloca-se uma panela de alumínio em cada forno do

aparelho e ajusta-se as condições de operações.

b) escolhe-se o intervalo de temperatura adequado para se fazer a medida.

c) após a termostatização, liga-se o registrador e deixa-se correr o papel para se obter uma linha base isotérmica.

d) liga-se o controle de aquecimento do aparelho para se obter um deslocamento que corresponde à determinação em branco no intervalo de temperatura escolhida.

e) em seguida coloca-se no forno I uma amostra de safira de 30,75 mg, usada como padrão, e repete-se a operação nas mesmas condições anteriores.

f) repete-se este mesmo procedimento e nas mesmas condições para a amostra do quelato, colocada em uma panela de aluminio contendo um pequeno orifício na parte superior.

g) com os deslocamentos térmicos obtidos para as determinações em branco, para a safira e para a amostra, calcula-se as capacidades caloríficas das amostras em fase sólida e líquida.

Para cada quelato foram feitas três determinações, usando-se as amostras com massas variando na faixa de 1 a 7,5 mg. Uma amostra de safira de 30,75 mg foi usada como padrão e antes de cada medida fez-se uma determinação em branco, nas seguintes condições de operações: potência elétrica de 5 mcal/s, taxa de aquecimento de 10 K/min e velocidade do papel de registro de 40 mm/min.

Nas determinações das capacidades caloríficas em fase sólida, procurou-se estabelecer uma faixa de temperatura antes da temperatura de fusão das referidas amostras, enquanto que, em

fase líquida a faixa de temperatura foi estabelecida logo após a temperatura de fusão e bem antes da temperatura de vaporização.

3.13. Referências Bibliográficas

1. R.M.V. Assumpção e T. Morita, "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes", Editora Edgard Blücher LTDA, São Paulo (1968).
2. I.M. Kolthoff y E.B. Sandell, "Tratado de Química Analítica Quantitativa - Geral e Inorgânica", Tercera Edición, Buenos Aires, 636 (1956).
3. Ram. Chand Paul, M.L. Sengal and S.L. Chadha, J. Indian Chem. Soc., 47, 1071 (1970).
4. K.J. Cavell, J.O. Hill and R.J. Magee, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1277 (1979).
5. G. Davidson and S. Phillips, Spectrochim. Acta, 35A, 141 (1979).
6. G. Oertel, H. Malz und H. Holtschmidt, Chem. Ber., 97, 891 (1964).
7. G.E. Manoussakis and P. Karayannidis, Inorg. Nucl. Chem. Letters, 6, 71 (1970).
8. L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital., 69, 629 (1939).
9. K. Moedritzer, Inorg. Syn., 11, 181 (1968).
10. A.I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", Oxford, Pergamon Press, (1973).
11. W. Horwitz, P. Chichilo, P. Clifford and H. Reynolds, "Official Methods of Analysis of the Association of Agricultural Chemist", 10nd ed, 744 (1965).
12. W.W.M. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, p. 179 (1974).

13. Manual da Termobalança TGS-1, Perkin-Elmer Co., Norwalk Coneticurt, U.S.A. (1974).
14. T. Wadsö, Science Tools, The LKB Instrument Journal 13, 33 (1966).
15. M.L.C.P. Silva, "Termoquímica de Adutos de Ligantes Heterocíclicos com Cloreto de Zinco, Cádmio e Mercúrio", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1985).
16. International Union of Pure and Applied Chemistry, Comission of Physicochemical Measurements and Standards Sub-Comission on Calibration and Test Materials. E.P.G. Henrington, Pure Appl. Chem., 40, 392 (1974).
17. J. Irving and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 18, 195 (1964).
18. S. Sunner and I. Wadsö, Science Tools, 13, 1 (1964).
19. G. Ojelund and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 21, 1838 (1967).
20. J.D. Hill, G. Ojelund and I. Wadsö, J. Chem. Thermodynamics, 1, 111 (1969).
21. C.E. Wanderzee and D.L. King, J. Chem. Thermodynamics, 4, 675 (1972).
22. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2, 535 (1970).
23. A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), e Hg(II) com N-(2-piridil)acetamida e Estudo Termodinâmico dos Respectivos Haletos", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
24. C. Airoidi, A.P. Chagas and M. Namora Filho, J. Inorg. Nucl. Chem., 43, 89 (1981).
25. 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,

IQ-UNICAMP (1980).

26. J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N, N-dimetilacetamida e Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1978).
27. M.R.M.C. Santos, "Estudo Termoquímico de Adutos de Uréia com Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio. Correlação com Derivados da Uréia e Cálculo da Entalpia de Ligação Cálcio-Oxigênio no Aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$ ", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1985).
28. S. Sunner and I. Wadsö, Acta Chem. Scand., 13, 97 (1959).
29. Manual do "Differential Scanning Calorimeter", Perkin-Elmer Corporations, U.S.A. (1970).
30. M.J. O'Neill, Anal. Chem., 38, 1331 (1966).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados todos os métodos e cálculos utilizados nas determinações dos dados obtidos e as devidas discussões resultantes destes dados.

4.1. Aspectos Físicos dos Compostos

Os quelatos de dietil e di-n-butilditiocarbamatos são sólidos de coloração amarela, cuja intensidade aumenta dos quelatos de fósforo aos de bismuto, em ambas as séries. São todos estáveis, não higroscópicos, com excessão do tris(dietilditiocarbamato) de fósforo (III) torna-se deliquescente com o decorrer do tempo. Todos são bastante solúveis em solventes polares.

Os sais de dietilditiocarbamato de dietilamônio e di-butilditiocarbamato de di-n-butilamônio são sólidos, apresentando coloração branca, não são sensíveis à umidade do ar e são bastante solúveis em acetona.

Os cloridratos de dietilamina e di-n-butilamina são sólidos de coloração branca, bastante sensíveis à umidade atmosférica e bastante solúveis em acetona.

Os compostos trietóxido, tri-n-butóxido e tris(dietilamido) de arsênio (III) são líquidos de aspecto límpido, violentamente higroscópicos e muito solúveis em clorofórmio.

4.2. Intervalos de Fusão

Os intervalos de temperatura onde ocorre a fusão dos

ligantes, quelatos e cloridratos estão apresentados na tabela 1, os quais apresentam estes intervalos bem definidos, exceto o ligante di-n-butilditiotiocarbamato de di-n-butilamônio que sofre de decomposição entre 321 e 323K. No caso do quelato tris(dietilditiocarbamato) de fósforo (III), do ligante dietilditiotiocarbamato de dietilamônio e dos cloridratos de dietil e di-n-butilamina o processo de decomposição inicia-se um pouco antes da fusão, conforme observou-se através de estudos termogravimétricos.

São apresentados também, nesta tabela, outras propriedades concernentes ao comportamento dos referidos compostos em presença da umidade atmosférica.

4.3. Intervalos de Ebulição

Na tabela 2 estão apresentados os intervalos de ebulição observados experimentalmente e os da literatura para os alcôxidos e para o tris(dietilamido) de arsênio, como também, os seus comportamentos frente à umidade atmosférica.

4.4. Análises Elementares

Os resultados analíticos obtidos são listados na tabela 3, em conformidade com a estequiometria esperada para os referidos compostos. Para os quelatos e os ligantes foram feitas análises de hidrogênio, carbono e nitrogênio, e para os cloridratos análises de nitrogênio e cloreto.

Tabela 1 - Intervalos de fusão observados experimentalmente e os da literatura. Comportamento dos compostos com relação à umidade atmosférica.

Composto	Intervalo de fusão/K		Referência	Comportamento
	observado	literatura		
$P(S_2CNEt_2)_3$	404 - 405	404	(1)	deliquescente
		393	(2)	
$As(S_2CNEt_2)_3$	416 - 417	416 - 417	(3)	não higroscópico
$Sb(S_2CNEt_2)_3$	409 - 410	409 - 410	(4)	"
$Bi(S_2CNEt_2)_3$	466 - 467	466 - 468	(4)	"
$P(S_2CNBu_2^N)_3$	380 - 381	379 - 380	(1)	"
$As(S_2CNBu_2^N)_3$	400 - 401	401 - 403	(5)	"
$Sb(S_2CNBu_2^N)$	344 - 345	349 - 352	(5)	"
$Bi(S_2CNBu_2^N)$	364	-	-	"
$ (Et_2NH_2)(S_2CNEt_2) $	355 - 356	355 - 357	(6)	"
$ (Bu_2^NH_2)(S_2CNBu_2^N) $	decompõe	decompõe	(6)	"
Et_2NH_2Cl	501	502	(7)	higroscópico
$Bu_2^NH_2Cl$	543 - 546	544	(7)	higroscópico

Tabela 2 - Intervalos de ebulição e comportamento em relação à umidade atmosférica

Composto	Intervalo de ebulição/K		Referência	Comportamento
	observado	literatura		
$\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	443 - 446	440	(8)	higroscópico
$\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	573 - 578	573	(9)	"
$\text{As}(\text{NEt}_2)_3$	528 - 541	528	(10)	"

4.5. Termogravimetria

Curvas termogravimétricas correspondentes às perdas de massa dos quelatos de dietilditiocarbamato, de di-n-butilditio carbamato, dos ligantes e dos cloridratos foram obtidas com o objetivo de confirmar a relação estequiométrica e obter-se informações a respeito da estabilidade térmica destes compostos.

Em todos os casos a decomposição processou-se em atmosfera de nitrogênio, numa faixa de temperatura de 295 a 1073K, incluindo vários efeitos térmicos. As faixas de temperatura e a percentagem das massas perdidas estão apresentadas nas tabelas 4, 5 e 6, respectivamente, cujos resultados obtidos não são rigorosamente quantitativos, devido existir diversas fontes de erros neste tipo de análise (11). Entre estas fontes de erros podemos mencionar:

a) calibração das massas no papel registrador da termobalança.

Tabela 3 - Resultados das análises elementares.

Composto	Carbono (%)		Hidrogênio (%)		Nitrogênio (%)		Cloro (%)	
	Calc.	Encont.	Calc.	Encont.	Calc.	Encont.	Calc.	Encont.
$P(S_2CNEt_2)_3$	38,9	$39,0 \pm 0,3$	6,3	$6,4 \pm 0,3$	8,8	$9,0 \pm 0,2$	-	-
$As(S_2CNEt_2)_3$	34,7	$35,0 \pm 0,1$	5,7	$5,7 \pm 0,1$	8,1	$8,3 \pm 0,1$	-	-
$Sb(S_2CNEt_2)_3$	31,8	$32,0 \pm 0,2$	5,2	$5,1 \pm 0,1$	7,4	$7,6 \pm 0,4$	-	-
$Bi(S_2CNEt_2)_3$	27,6	$28,1 \pm 0,3$	4,5	$4,4 \pm 0,1$	6,4	$6,7 \pm 0,2$	-	-
$P(S_2CNBu_2^N)_3$	50,4	$50,5 \pm 0,3$	8,4	$8,6 \pm 0,1$	6,5	$6,4 \pm 0,1$	-	-
$As(S_2CNBu_2^N)_3$	47,1	$47,0 \pm 0,3$	7,8	$7,9 \pm 0,2$	6,1	$6,0 \pm 0,2$	-	-
$Sb(S_2CNBu_2^N)_3$	44,1	$44,5 \pm 0,2$	7,3	$7,3 \pm 0,2$	5,7	$5,6 \pm 0,1$	-	-
$Bi(S_2CNBu_2^N)_3$	39,4	$38,8 \pm 0,2$	6,5	$6,4 \pm 0,1$	5,1	$4,9 \pm 0,1$	-	-
$ (Et_2NH_2)(S_2CNEt_2) $	48,6	$48,4 \pm 0,1$	10,0	$9,9 \pm 0,2$	12,6	$12,2 \pm 0,2$	-	-
$ (Bu_2^N NH_2)(S_2CNBu_2^N) $	61,1	$61,5 \pm 0,3$	11,4	$11,5 \pm 0,2$	8,3	$8,0 \pm 0,2$	-	-
Et_2NH_2Cl	-	-	-	-	12,7	$12,5 \pm 0,3$	32,3	$31,9 \pm 0,2$
$Bu_2^N NH_2Cl$	-	-	-	-	8,4	$8,4 \pm 0,3$	21,4	$21,0 \pm 0,4$

Tabela 4 - Resultados termogravimétricos dos quelatos de dietilditiocarbamato.

Quelato	Estágios	Intervalos de temperatura/K	Perdas de massa (%)		Atribuições
			observada	calculada	
$P(S_2CNET_2)_3$	1	372,4 - 412,8	62,0	62,3	$2S_2CNET_2$
	2	412,8 - 568,2	19,8	17,7	$CNET_2$
	3	568,2 - 871,2	9,8	13,5	Decomposição de
	resíduo	> 871,2	7,1	6,5	P_2S_5 ou P_4S_7 (P)
$As(S_2CNET_2)_3$	1	494,6 - 521,6	91,2	73,2	$S_2CNET_2 + 2SCNET_2$ e decomposição de
	2	521,6 - 627,0	8,8	20,6	As_2S_2 ou As_2S_3 Volatilização de
	resíduo	> 627,0	0	-	As_2S_2 ou As_2S_3
	1	526,0 - 571,0	71,5	67,2	$S_2CNET_2 + 2SCNET_2$
$Sb(S_2CNET_2)_3$	2	571,0 - 759,8	3,4	5,7	-
	3	759,8 - 797,2	11,6	12,8	$Sb^I/_3 + S$
	resíduo	> 797,2	13,5	14,3	$(Sb^I/_3)$
	1	556,0 - 590,8	64,2	63,7	$S_2CNET_2 + 2SCNET_2$
$Bi(S_2CNET_2)_3$	resíduo	590,8	33,6	36,9	$Bi_2S_2 + Bi$

Tabela 5 - Resultados termogravimétricos dos quelatos de di-n-butilditiocarbamato.

Quelato	Estágios	Intervalos de temperatura/K	Perdas de massa (%)		Atribuições
			observada	calculada	
$P(S_2CNBu_2^n)_3$	1	390,2 - 409,8	83,2	85,26	$S_2CNBu_2^n + 2SCNBu_2^n$
	2	409,8 - 679,4	11,8	9,96	Decomposição de
	resíduo	> 679,4	4,5	4,81	P_2S_5 ou P_4S_7 (P)
$As(S_2CNBu_2^n)_3$	1	527,2 - 547,2	91,9	89,11	$3S_2CNBu_2^n$
	2	547,2 - 753,0	8,1	10,89	Volatilização de As
	resíduo	> 753,0	0	0	-
$Sb(S_2CNBu_2^n)_3$	1	558,0 - 594,6	79,0	79,09	$2S_2CNBu_2^n + SCNBu_2^n$
	2	594,6 - 796,6	7,8	4,37	Decomposição ou
					Volatilização de
$Bi(S_2CNBu_2^n)_3$	1	576,8 - 619,2	74,6	74,58	Sb_2S_5 $3S_2CNBu_2^n$
	resíduo	> 619,2	25,4	25,56	(Bi)

Tabela 6 - Resultados termogravimétricos dos ligantes de dietil e di-n-butilditiocarbamato e dos cloridratos de dietil e di-n-butilamina.

Composto	Estágios	Intervalos de temperatura/K	Perda de massa(%)		Atribuições
			observada	calculada	
(EtNH ₂)(S ₂ CNEt ₂)	1	345,2 - 573,0	100,0	100,0	Perda total
	resíduo	> 573,0	0	0	-
(Bu ⁿ NH ₂)(S ₂ CNBu ⁿ)	1	311,8 - 573,0	100,0	100,0	Perda total
	resíduo	> 573,0	0	0	-
Et ₂ NH ₂ Cl	1	483,8 - 773,0	100,0	100,0	Perda total
	resíduo	> 773,0	0	0	-
Bu ⁿ ₂ NH ₂ Cl	1	488,0 - 773,0	100,0	100,0	Perda total
	resíduo	> 773,0	0	0	-

b) correntes de convecção e turbulência no forno.

c) calibração da escala de temperatura.

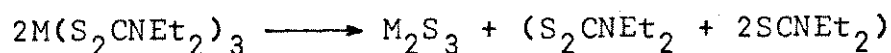
d) às vezes, também pode ocorrer condensação do material nas partes superiores do forno. Este material pode ser novamente liberado, com o contínuo aumento de temperatura, resultando em alterações ao longo da curva, o que acarreta interpretações às vezes não muito corretas (11).

Através das figuras 1-8 observa-se os perfis de algumas curvas termogravimétricas dos compostos estudados.

A seguir serão discutidos os resultados obtidos, separando os quelatos em dois grupos, de acordo com o ligante.

4.5.1. Quelatos de Dietilditiocarbamato

Com exceção do quelato de fósforo, o primeiro estágio da decomposição ocorre depois da fusão, como pode-se observar através das tabelas 1 e 4, e envolve uma súbita e considerável perda de massa (12). Isto atribui-se de um modo geral, à eliminação do agrupamento ($S_2CNet_2 + 2SCNet_2$), conforme a seguinte reação:



Os sulfetos metálicos, M_2S_3 ($M = P, As, Sb$ e Bi), são os possíveis intermediários depois do primeiro estágio de decomposição e às vezes são encontrados como resíduos finais.

- Tris(dietilditiocarbamato) de fósforo (III) - A perda de massa processou-se em três etapas, sendo que a primeira ocorre antes do ponto de fusão. Em seguida nas etapas posteriores

res nota-se o sulfeto de fósforo como intermediário e como produto final tem-se um resíduo de fósforo, equivalente a 7,1%.

- Tris(dietilditioicarbamato) de arsênio (III) - A decomposição ocorreu em duas etapas. A primeira corresponde à saída do agrupamento ($S_2CNEt_2 + 2SCNEt_2$) e a decomposição do sulfeto de arsênio, simultaneamente. E a segunda etapa atribui-se à volatilização do sulfeto de arsênio. Não observou-se nenhuma espécie de resíduo final.

- Tris(dietilditioicarbamato) de antimônio (III) - No caso deste quelato o processo de decomposição ocorreu em três etapas. Apresentando como resíduo final, uma percentagem equivalente a 13,5% de antimônio metálico.

- Tris(dietilditioicarbamato) de bismuto (III) - A decomposição ocorreu em uma única etapa e observou-se um resíduo constituído de sulfeto de bismuto e bismuto metálico em torno de 33,6%.

4.5.2. Quelatos de Di-n-butilditioicarbamato

Para todos os quelatos a decomposição foi iniciada após a fusão, conforme pode-se verificar através dos dados apresentados nas tabelas 1 e 5, e de um modo geral ocorreu em duas etapas.

- Tris(di-n-butilditioicarbamato) de fósforo (III) - O processo de decomposição ocorreu em duas etapas, sendo a primeira correspondente à saída parcial do ligante, e na segunda tem-se a decomposição do sulfeto de fósforo, restando um resíduo

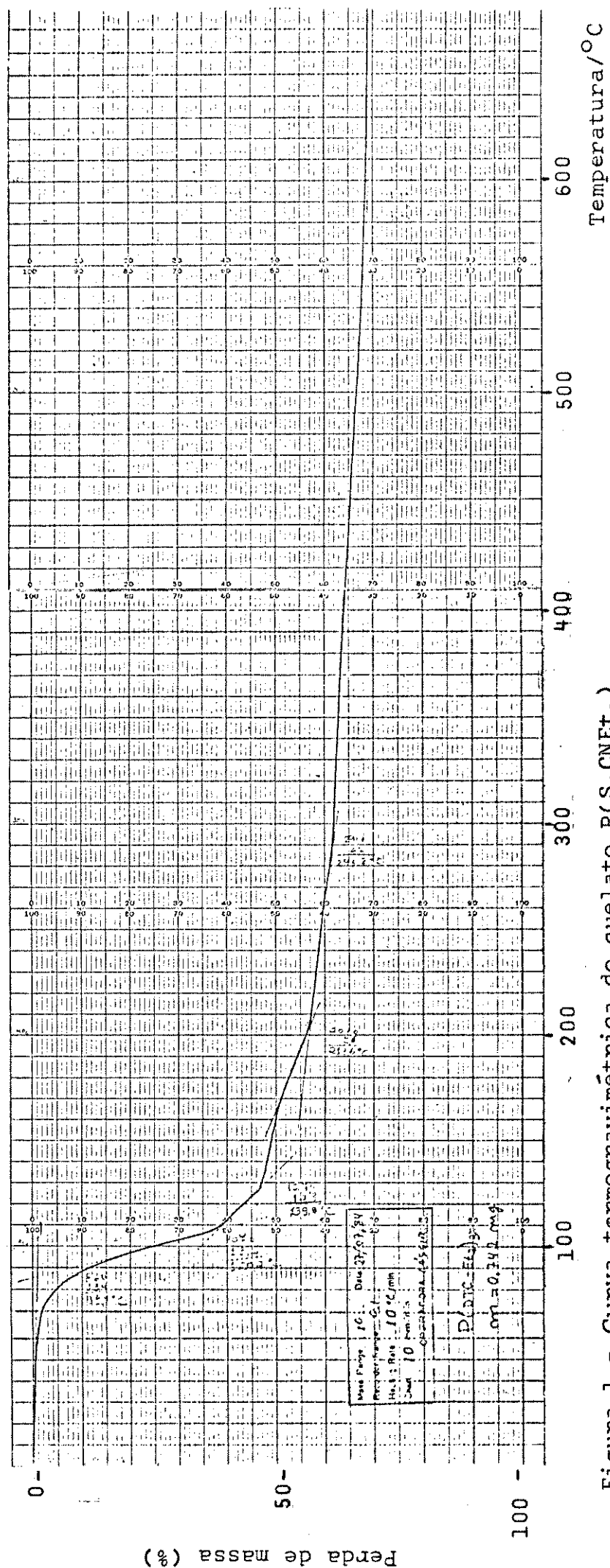
de 4,5% referente ao fósforo.

- Tris(di-n-butilditioicarbamato) de arsênio (III) - A decomposição processou-se em duas etapas, sendo a primeira etapa atribuída à saída completa do ligante e a segunda correspondente à volatilização do arsênio. Nenhuma espécie de resíduo foi apresentada.

- Tris(di-n-butilditioicarbamato) de antimônio (III)- A perda de massa ocorreu em duas etapas, sendo a primeira correspondente à saída parcial do ligante e a segunda referente à decomposição ou volatilização do sulfeto de antimônio, restando um resíduo de 13,2% equivalente ao antimônio metálico.

- Tris(di-n-butilditioicarbamato) de bismuto (III) - No caso deste quelato a decomposição processou-se em uma única etapa, sendo atribuída à saída completa do ligante e apresentou um resíduo final de 25,4%, correspondente ao bismuto metálico.

O procedimento completo das decomposições térmicas dos quelatos estudados com o mesmo ligante depende da natureza do metal. Isto foi estabelecido pela determinação inicial de decomposição dos quelatos em suas curvas termogravimétricas corrigidas (13). A temperatura inicial de decomposição indicou claramente que tanto os quelatos de dietilditioicarbamato quanto os de di-n-butilcarbamato, a temperatura inicial de decomposição aumenta do quelato de fósforo ao de bismuto, em ambos os casos, o que confere uma maior estabilidade térmica aos quelatos de átomos mais pesados, sendo que a ordem de estabilidade cresce dos quelatos de fósforo aos de bismuto. Conforme um estudo comparativo feito por Kumar (14), verificou-se que a estabilidade térmica de alguns ditioicarbamatos com elementos do grupo V da tabela periódica



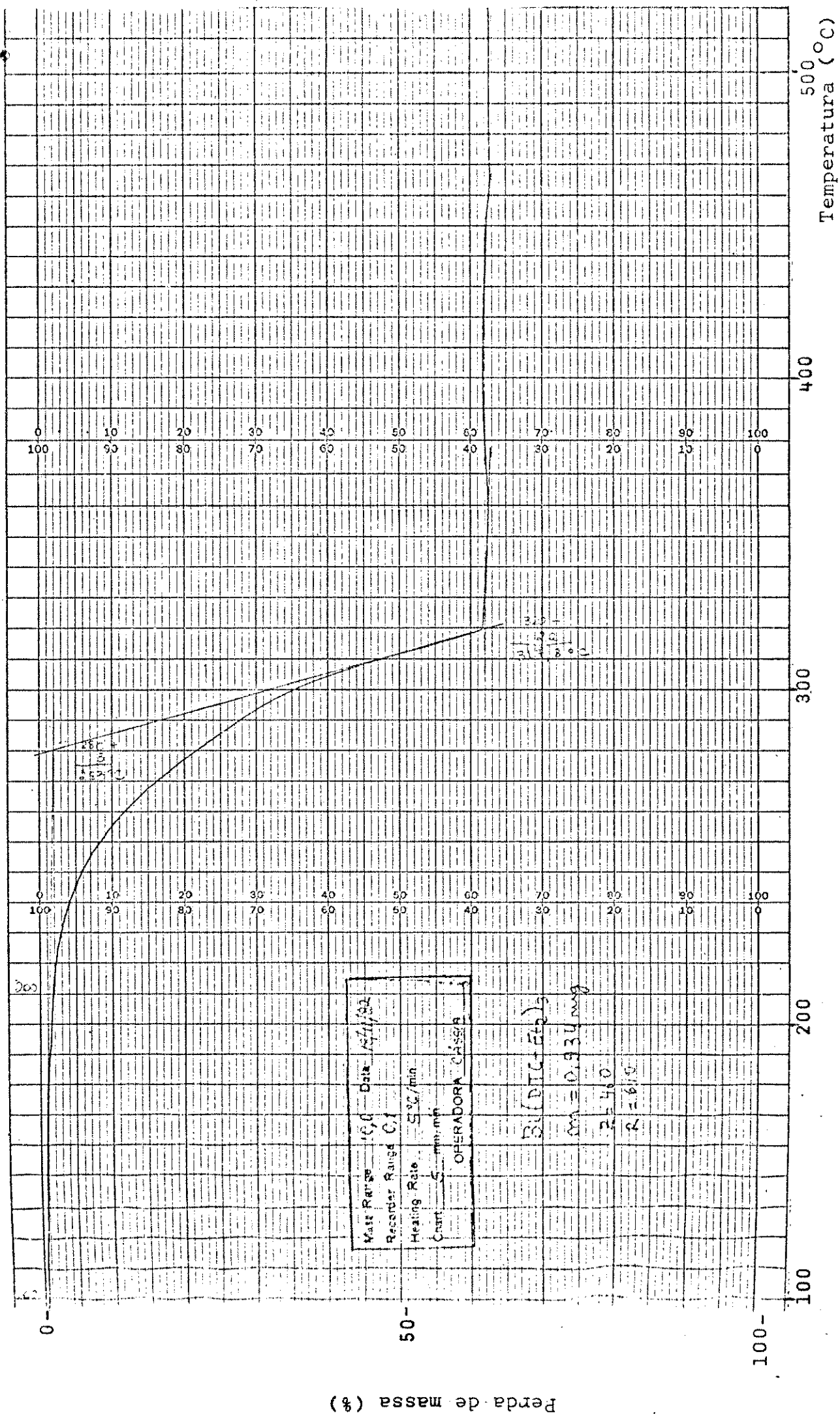


Figura 2 - Curva termogravimétrica do quelato $\text{Bi(S}_2\text{CNEt}_2\text{)}_3$

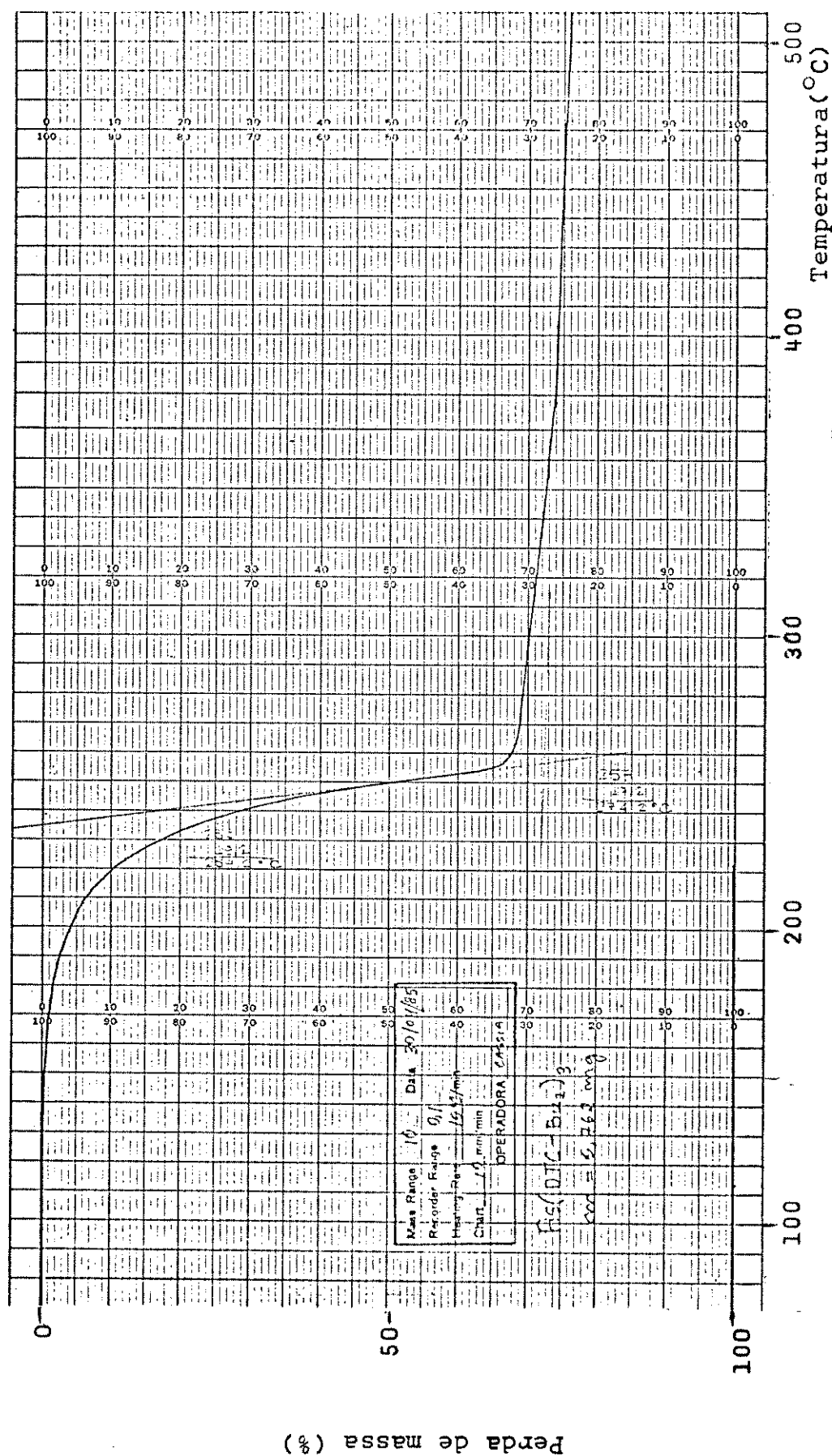


Figura 3 - Curva termogravimétrica do quelato As(S₂CNBu₂)₃

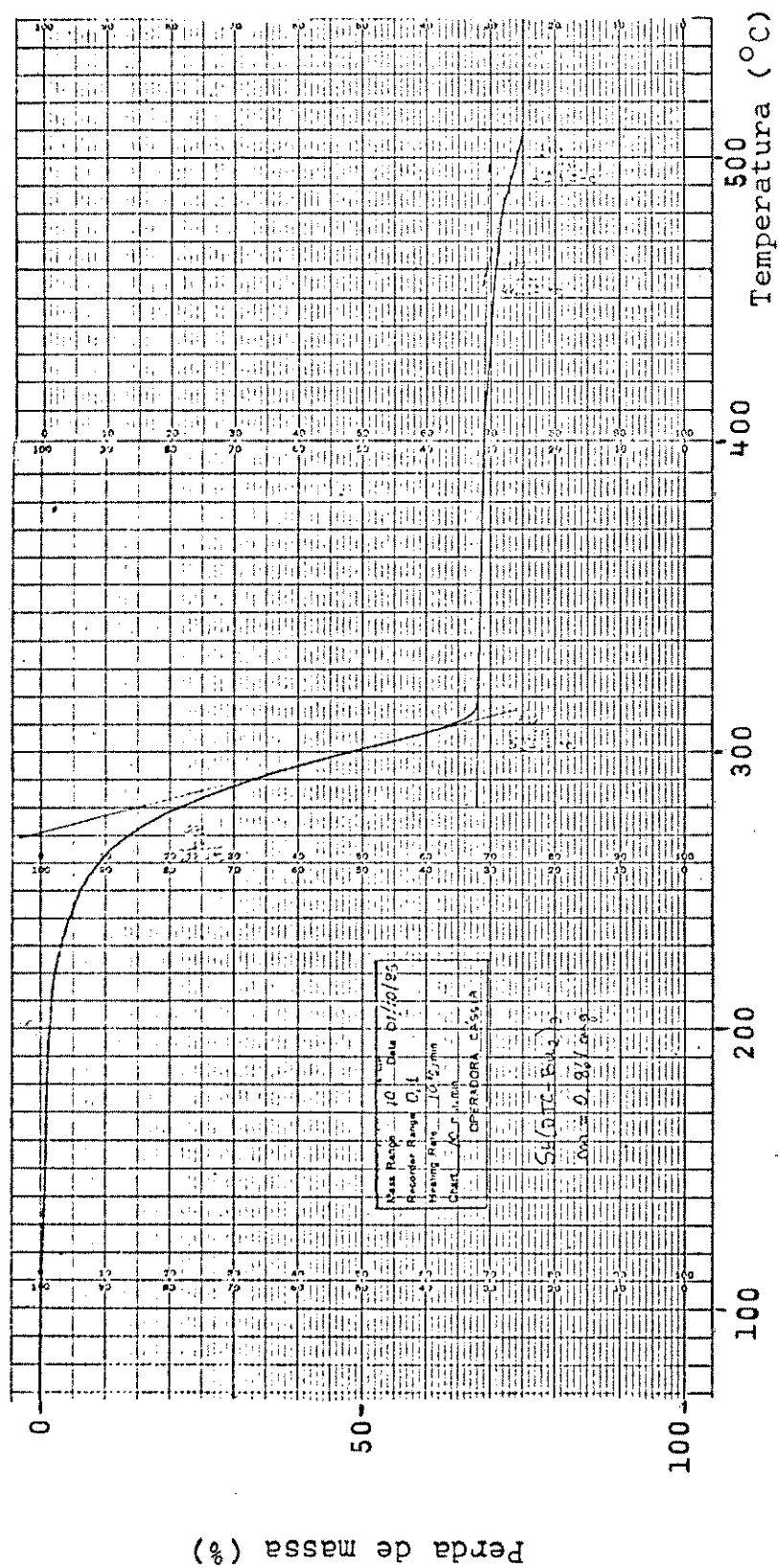


Figura 4 - Curva termogravimétrica do quelato Sb(S₂CNⁿBu₂)₃

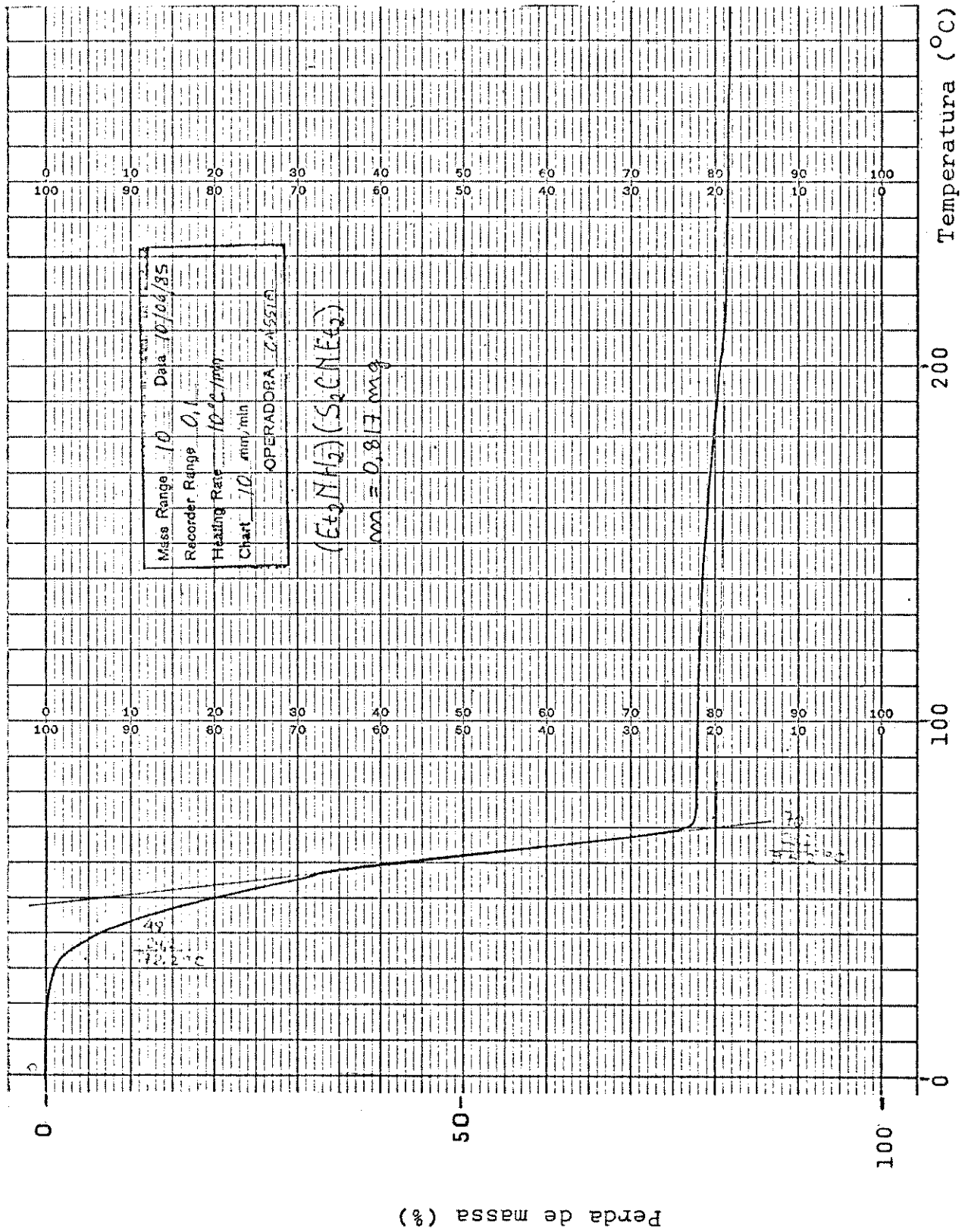


Figura 5 - Curva termogravimétrica do sal $(Et_2NH_2)(S_2CNEt_2)$

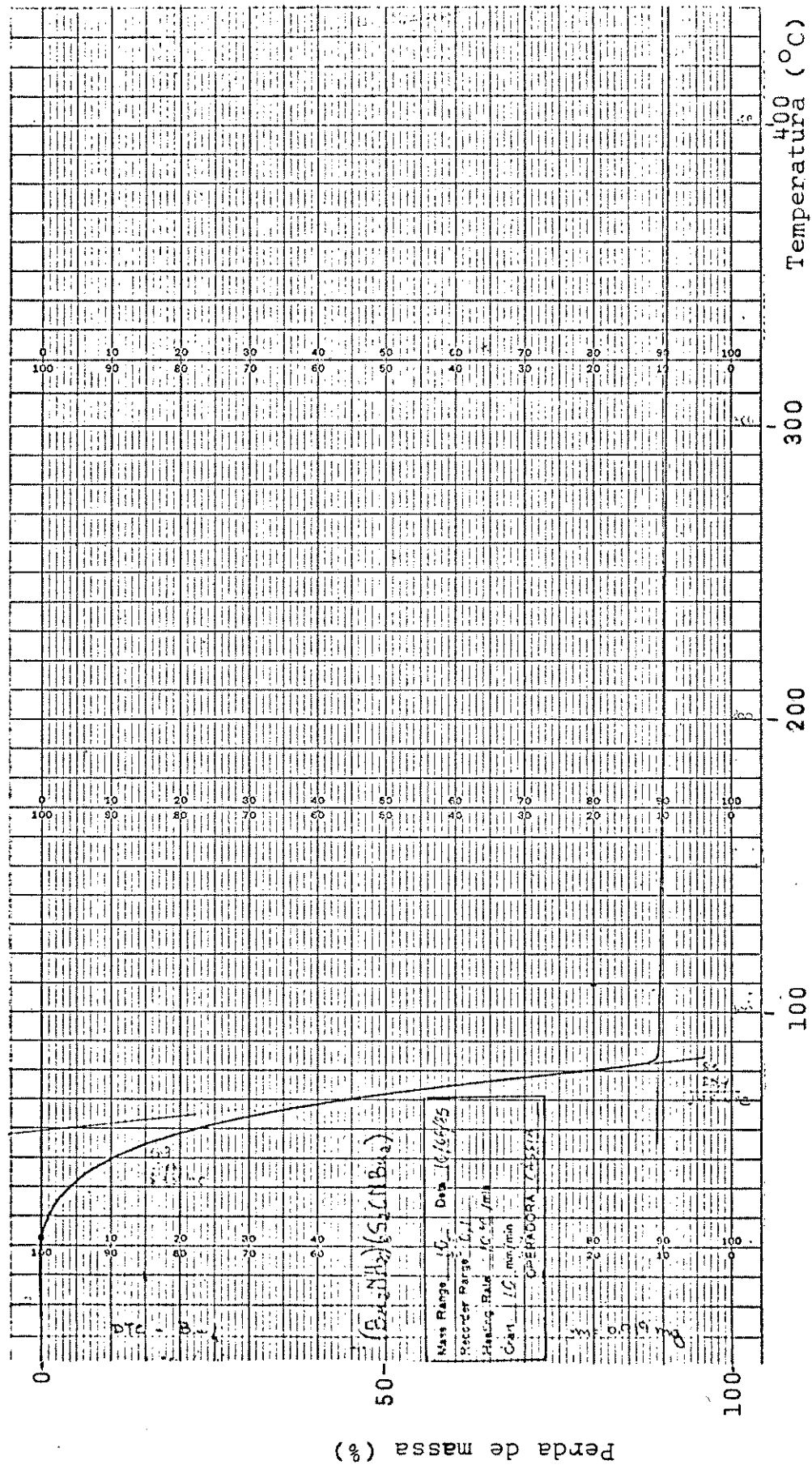


Figura 6 - Curva termogravimétrica do sal $[(Bu_2NH_2)(S_2CNBu_2)]I$

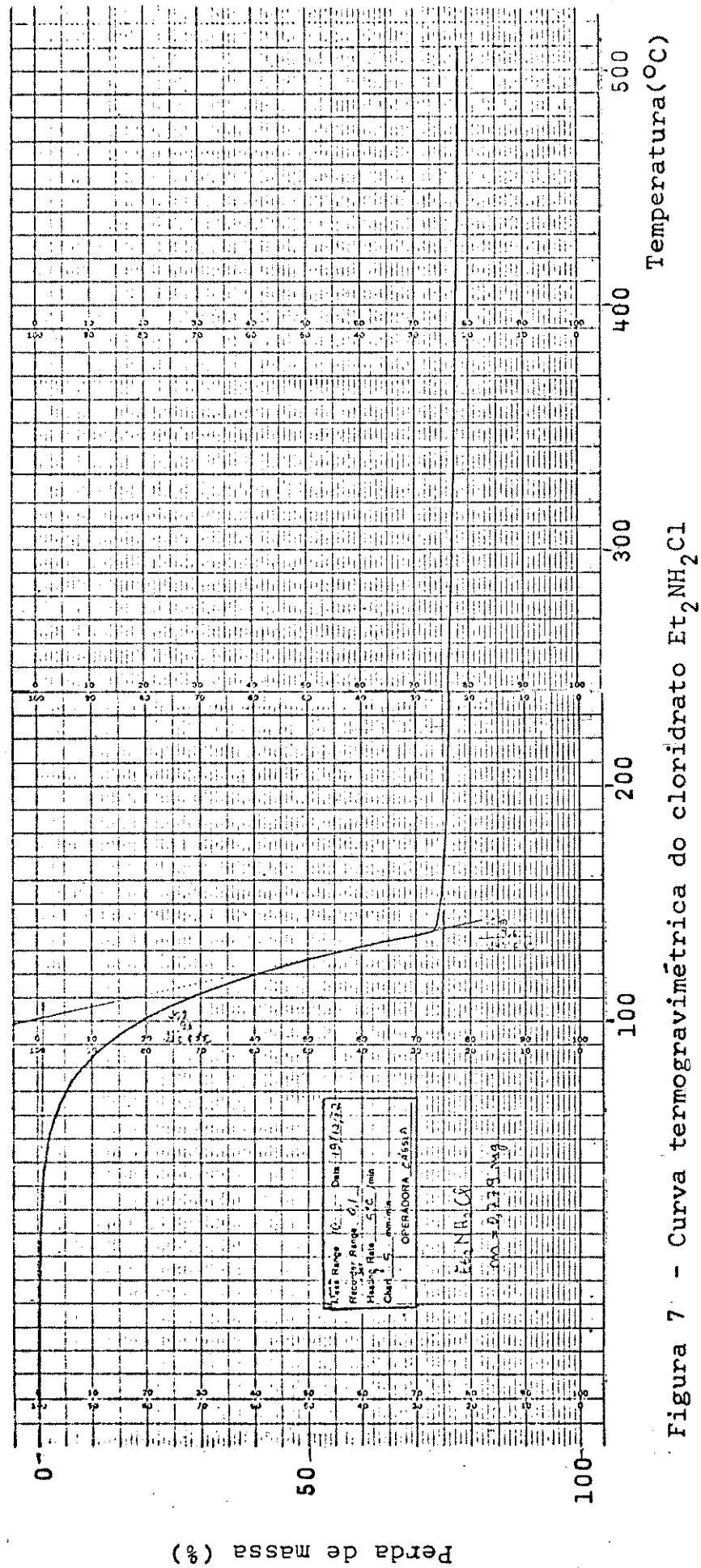


Figura 7 - Curva termogravimétrica do cloridrato Et₂NH₂Cl

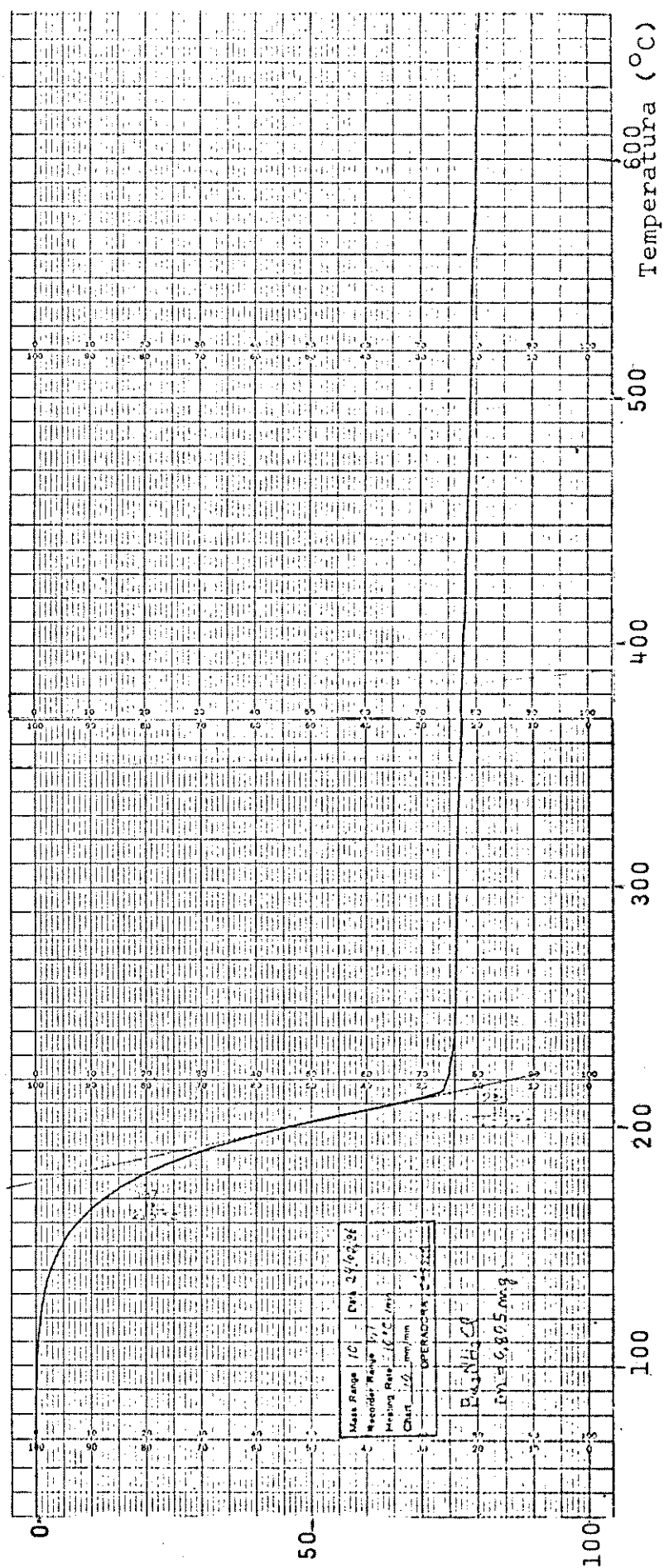


Figura 8 - Curva termogravimétrica do cloridrato $\text{Bu}_2\text{NH}_2\text{Cl}$

dica, em atmosfera inerte, cresce à medida que o tamanho do cá
tion aumenta. Tendência contrária foi observada em estudos fei
tos na presença do ar atmosférico com zinco, cádmio e mercúrio
envolvendo o mesmo ligante, onde mostrou-se que a estabilidade
térmica decresce do zinco ao mercúrio (15).

Os dados obtidos através de termogravimetria não são
suficientes para se estabelecer um modo de decomposição, para os
quelatos, uma vez que, eles não seguem uma certa ordem. Mas fa
zendo-se uma combinação dos dados termogravimétricos com os re
sultados da pirólise, no caso dos quelatos de dietilditiocarbama
to, permitiu que fosse proposto um possível mecanismo para as
suas decomposições térmicas (12). Dois possíveis mecanismos para
lelos são propostos na figura 9, os quais podem ser explicados
pela combinação do radical e reações iônicas. O mecanismo do pri
meiro estágio de decomposição dos quelatos $M(S_2CNEt_2)_3$ ($M = As,$
 Sb e Bi) concorda com o que foi proposto previamente (13), para
a decomposição térmica. O mecanismo I envolve a dissociação homo
lítica de um grupo ditiocarbamato e a subsequente reação de dois
deles para formar dissulfeto de tetraetiltiurano. Este é instá
vel, e além disso, decompõe-se para formar dissulfeto de carbono
e outros sais derivados de ditiocarbamatos (a) $Et_2NC(:S)\overset{+}{S}H_2NEt_2$,
ou sulfenamida (b) $Et_2NC(:S)SNEt_2$. O intermediário possível (c)
 $|M(S_2CNEt_2)_2|_2$ é instável e conseqüentemente não pode ser isola
do.

O mecanismo II envolve a decomposição de um grupo di
tioscarbamato, com rupturas simultâneas das ligações nitrogê
nio-carbono e metal-enxofre. Ocorre aqui a produção de dissulfe
to de carbono e amina, os quais em aquecimento interagem para

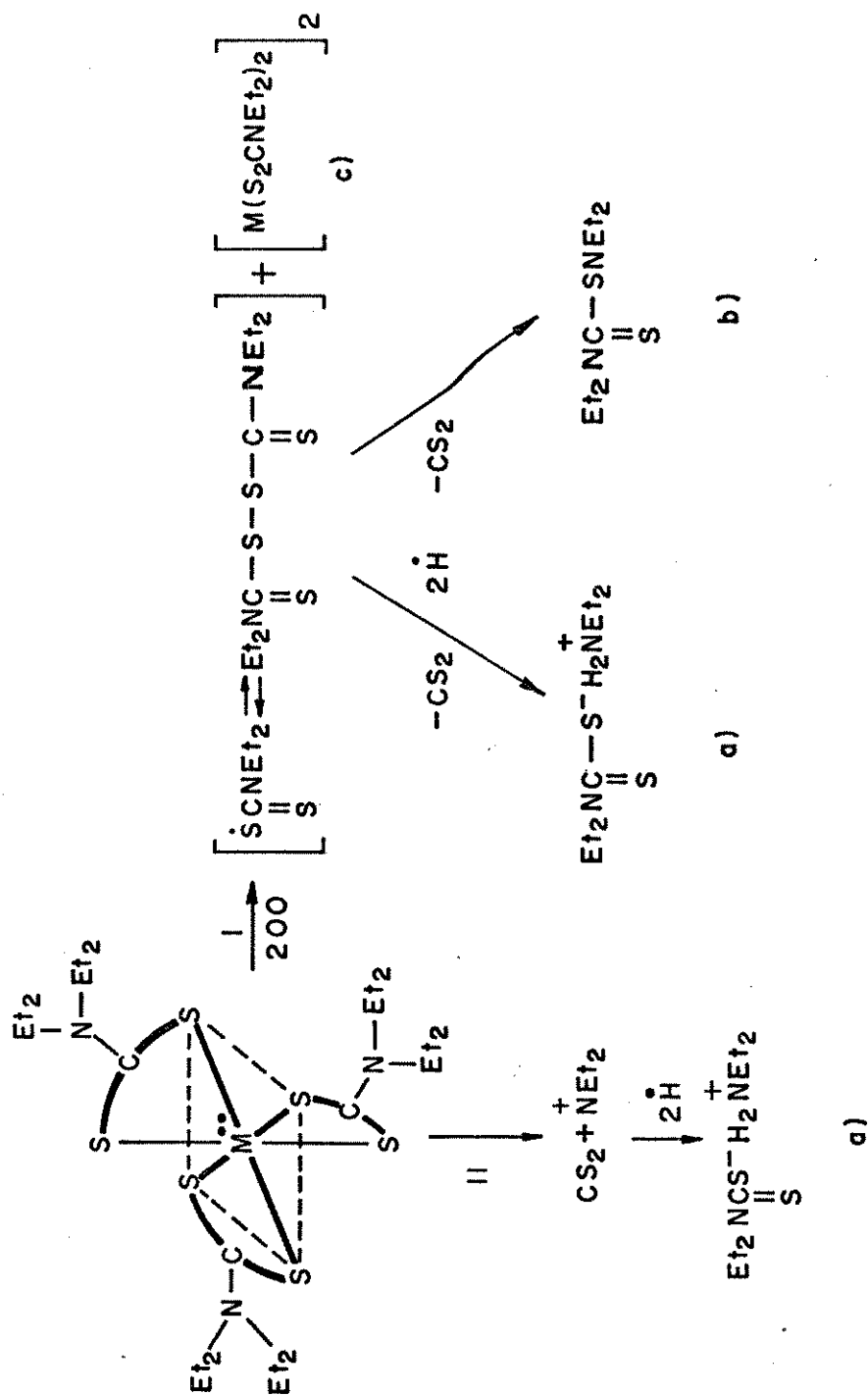


Figura 9 - Mecanismo proposto para decomposição térmica dos quelatos dietilditiocarbamato de As (III), Sb (III) e Bi (III).

formar o sal de ditiocarbamato (a).

Este mesmo mecanismo foi proposto para o quelato tris (morfolinoditiocarbamato) de arsênio, antimônio e bismuto , $M[S_2CN(CH_2)_4O]_3$, (M = As, Sb e Bi) (12).

Estudos realizados por Bratspies e colaboradores (16, 17) mostram que a denticidade dos ligantes afeta a natureza da volatilidade dos compostos. Assim, os ligantes bidentados decom põem-se com a eliminação de dissulfeto de carbono e tetra-alquil tiourea, enquanto que os ligantes monodentados decompõem-se para produzir o éster de ácido ditiocarbônico e o isotiocianato de alquila. No nosso caso, a presença do dietil éster e a ausência de tetraetiltiourea mostra que os ligantes dos compostos estuda dos, são bidentados a temperatura ambiente (18), sendo que a tem peratura elevadas comporta-se como um monodentado.

4.5.3. Ligantes Dietilditiocarbamato e Di-n-butilditiocarbamato e os Cloridratos de Dietilamina e Di-n-butilamina

Tanto no caso dos ligantes, como no caso dos cloridra tos o processo de décomposição ocorreu antes da fusão. E a perda de massa correspondente ocorreu em uma única etapa, não apresen tando nenhum resíduo final, o que pode-se verificar na tabela 6.

4.6. Medidas Espectrométricas de Massa

Os picos correspondentes aos íons moleculares dos que latos estudados não foram detectados em nenhum dos espectros obtidos. Esta ausência pode ser atribuída à décomposição pirolí

tica, devido à alta faixa de temperatura usada (523 - 573K), ou ao impacto eletrônico, ou talvez os quelatos não tenham sublimado.

Os íons de maiores números de massas observados para os quelatos, os quais podem ser um fragmento direto do íon molecular, são os íons de fórmula geral $[M(S_2CNR_2)_2]^+$ conforme estudos realizados por Riekkola (19), Manoussakis (21) e Dias (22). Este íon é provavelmente devido à clivagem de duas ligações metal-enxofre e a perda de um radical ditiocarbamato. A fácil ruptura dessas ligações metal-enxofre pode ser atribuída ao par de elétrons não compartilhado do átomo de metal, o que comprova-se através de estudos antecedentes de espectroscopia (18) e dados de raio-X (26).

Os espectros de massa para os alcóxidos de As (III) foram obtidos à baixa resolução, uma vez que, os componentes são relativamente simples e pouca ambiguidade surgiu para as assimilações dos íons maiores. Reações íon-molécula correspondendo à formação de dímero ou trímero e a adição de vários radicais à molécula original são observadas a altos valores de m/e.

4.6.1. Para os Ligantes Dietil e Di-n-butilditiocarbamato e para os Respetivos Quelatos.

Estudos feitos com o quelato $As(S_2CNEt_2)_3$ (19) revelaram um pico correspondente a $[As(S_2CNEt_2)_2]^+$ e fragmentos iônicos correspondentes ao grupo ditiocarbamato, e também um pico mais intenso, referente ao fragmento $[SAs(S_2CNEt_2)]^+$. Considerando-se os dados obtidos para o $As(S_2CNEt_2)_3$, é proposto na li

temperatura (12), que os dados para os quelatos de Sb (III) e Bi (III) deveriam ser similares, apresentando fragmentos iônicos do tipo $|\text{CS}_2|^+$, $|\text{SCNet}_2|^+$ e $|\text{S}_2\text{CNet}_2|^+$ com picos na região correspondente a baixos valores de massa, e com picos a valores mais altos correspondendo aos fragmentos $|\text{M}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_2|^+$ e $|\text{M}(\text{S}_2\text{CNet}_2)|^+$. Tais proposições podemos observar através dos espectros por nós obtidos, que elas são válidas não só para os quelatos de dietilditioicarbamato, mas também, para os de di-n-butil ditioicarbamato de As (III), Sb (III) e Bi (III). Dentro deste comportamento comum ocorre apenas uma certa variação com respeito aos espectros obtidos para os quelatos de fósforo, como pode ser observado na tabela 7. Verifica-se que certos picos correspondentes a valores mais altos são omitidos, talvez em virtude das condições instrumentais ou operacionais.

Dentre as dificuldades para se obter espectros de massas para complexos dialquilditioicarbamatos, destaca-se que os complexos tendem a depositarem-se nas superfícies internas da sonda espectrométrica (23). Este fato é especialmente observado para o quelato de Bi (III), onde encontra-se fragmentos concernentes aos compostos polinucleares do tipo Bi_nS_m , como no caso dos complexos de piperidilditioicarbamato (12).

No nosso caso, para os quelatos de Bi (III), comprovamos a existência de fragmentos referentes a $|\text{BiS}|^+$, com $m/e = 241$.

Na tabela 7 estão apresentados os fragmentos mais interessantes, detectados nos espectros de massa, com as respectivas razões de massa/carga (m/e) e com as intensidades relativas dos picos dadas em percentagem, referente aos quelatos de dietildi

Tabela 7 - Fragmentos observados nos espectros de massa com as respectivas razões massa/carga e as suas (intensidades relativas) a 70 eV, para os quelatos de dietil e di-n-butilditiocarbamato.

(M = metal, L = S₂CNR₂, R = C₂H₅ e C₄H₉).

Quelato	$ ML_2 ^+$	$ SML ^+$	$ ML ^+$	$ L ^+$	$ R_2NCS ^+$	$ RHNCS ^+$	$ R^+NC ^+$	$ CS_2 ^+$	$ R_2N ^+$	$ H_2NCS ^+$	$ R ^+$
P(S ₂ CNEt ₂) ₃	-	-	179 (4)	148 (41)	116 (66)	88 (83)	56 (16)	76 (100)	72 (63)	60 (66)	29 (100)
As(S ₂ CNEt ₂) ₃	371 (24)	254 (22)	223 (4)	148 (37)	116 (100)	88 (100)	56 (29)	76 (27)	72 (55)	60 (100)	29 (100)
Sb(S ₂ CNEt ₂) ₃	418 (100)	302 (41)	270 (6)	148 (20)	116 (100)	88 (100)	56 (19)	76 (18)	72 (51)	60 (100)	29 (100)
Bi(S ₂ CNEt ₂) ₃	505 (100)	389 (4)	357 (31)	148 (37)	116 (100)	88 (100)	56 (22)	76 (21)	72 (48)	60 (100)	29 (100)
P(S ₂ CNBu ₂ ⁿ) ₃	-	267 (4)	235 (4)	204 (4)	172 (6)	116 (40)	84 (5)	76 (70)	128 (7)	60 (39)	57 (39)
As(S ₂ CNBu ₂ ⁿ) ₃	483 (100)	311 (100)	279 (14)	204 (100)	172 (100)	116 (100)	84 (29)	76 (33)	128 (46)	60 (100)	57 (100)
Sb(S ₂ CNBu ₂ ⁿ) ₃	530 (100)	358 (7)	326 (10)	204 (13)	172 (71)	116 (64)	84 (8)	76 (11)	128 (7)	60 (18)	57 (88)
Bi(S ₂ CNBu ₂ ⁿ) ₃	617 (32)	445 (6)	413 (6)	204 (41)	172 (91)	116 (100)	84 (26)	76 (39)	128 (42)	60 (18)	57 (76)

tiocarbamato e de di-n-butilditiotiocarbamato de P (III), As (III), Sb (III) e Bi (III).

Na tabela 8 encontram-se os fragmentos correspondentes aos ligantes dietilditiotiocarbamato e di-n-butilditiotiocarbamato. Observando-se estas tabelas pode-se notar que os fragmentos detectados nos espectros dos ligantes, também são igualmente detectados nos espectros dos referidos quelatos.

A figura 10 mostra um esquema genérico de fragmentação para os complexos de dialquilditiotiocarbamato, onde pode-se observar que o processo primário de fragmentação para os trisquelatos é a perda do ligante ditiotiocarbamato.

As intensidades dos íons moleculares, $|\text{ML}_3|^+$, e a perda do ligante fornecem informações sobre a ordem de estabilidade dos quelatos em fase gasosa, conforme foi observado por Riekkola (19), e por Afanasova (20) onde a ordem de estabilidade decresce no seguinte sentido: $\text{Rh} > \text{Cr} > \text{Co} > \text{Fe} > \text{In} > \text{As}$ e $\text{Ni} > \text{Co} > \text{Zn} > \text{Cd} > \text{Pb} > \text{Sb} > \text{Bi}$ para os quelatos dialquilditiotiocarbamatos, respectivamente. De acordo com esta ordem de estabilidade concluiu-se que os elementos representativos formam quelatos mais lábeis com ácidos ditio carbâmicos do que os metais de transição (19). No nosso caso, não foi possível estabelecermos esta mesma ordem de estabilidade, porque não obtivemos os picos correspondentes aos íons moleculares dos referidos quelatos, e sendo assim, não obtivemos informações a respeito de suas intensidades. Muito embora, Wood (23) já obteve o pico referente ao íon molecular $|\text{AsL}_3|^+$ ($m/e = 571$) para o tris(dietilditiotiocarbamato) de As (III).

A intensidade dos íons na região de m/e alta, decresce com o prolongamento da cadeia do grupo substituinte alquila,

Tabela 8 - Fragmentos observados nos espectros de massa com as respectivas razões massa/carga e as suas (intensidades relativas) a 70 eV, para os ligantes dietil e di-n-butilditiocarbamato.

Composto	$ S_2CNR_2 ^+$	$ SCNR_2 ^+$	$ SCNHR ^+$	$ CS_2 ^+$	$ HNR_2 ^+$	$ NR_2 ^+$	$ SCNH_2 ^+$	$ CNHR ^+$	$ HNR ^+$	$ R ^+$
$ (Et_2NH_2)(S_2CNEt_2) $	148(100)	116(100)	88(100)	76(3)	73(98)	72(94)	60(100)	56(26)	44(100)	29(100)
$ (Bu_2^N NH_2)(S_2CNBu_2^N) $	204(4)	172(10)	116(11)	76(41)	129(4)	128(4)	60(18)	84(11)	72(42)	57(24)

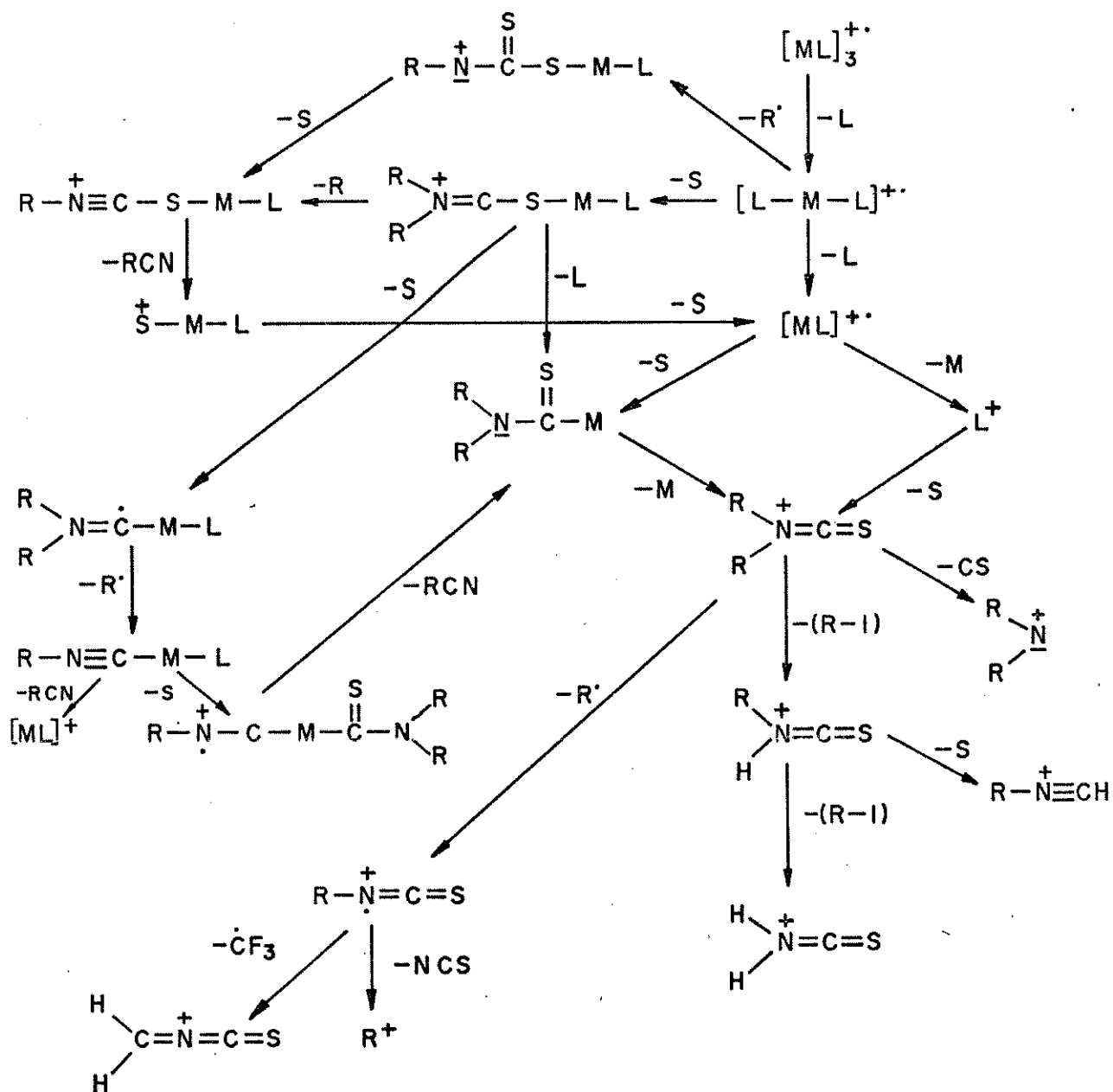


Figura 10 - Esquema genérico de fragmentação para os quelatos dialquilditiocarbamatos

conforme estudos realizados por Krupvik (24) com complexos de dialquilditio**carbamatos** de Ni (II) e Zn (II). A influência do grupo alquila na estabilidade dos dialquilditio**carbamatos** em fase gasosa é revelada na seguinte ordem (19): dietil > dipropil > di-isobutil ≈ di-n-butilditio**carbamato**. Então o tamanho da cadeia alquila e conseqüentemente o acréscimo da massa molecular aparentemente diminui a estabilidade, o que nos faz concluir que no nosso caso, os quelatos de dietilditio**carbamato** são mais estáveis em fase gasosa do que os quelatos similares de di-n-butilditio**carbamato**. Isto nos leva a pensar que o ligante di-n-butilditio**carbamato** forma compostos mais lábeis que o ligante dietilditio**carbamato**.

Nas figuras 11, 12, 13 e 14, encontram-se os espectros de massas referentes aos ligantes dietil e di-n-butilditio**carbamato** e aos quelatos tris(dietilditio**carbamato**) de Bi (III) e tris(di-n-butilditio**carbamato**) de As (III).

4.6.2. Para o Trietóxido e Tri-n-butóxido de Arsênio (III)

Nos espectros de massa observados, os picos mais intensos correspondem aos íons $[\text{As}(\text{OR})_2]^+$, $[\text{OAsOR}]^+$, como pode-se observar na tabela 9, sendo que o pico referente ao íon molecular apresenta baixa intensidade.

O mecanismo de hidrólise de diversos alcóxidos foi estudado por espectrometria de massa. Contudo, um modo de fragmentação para os referidos compostos ainda não foi descrito (26).

Na figura 15 apresentamos um diagrama que representa

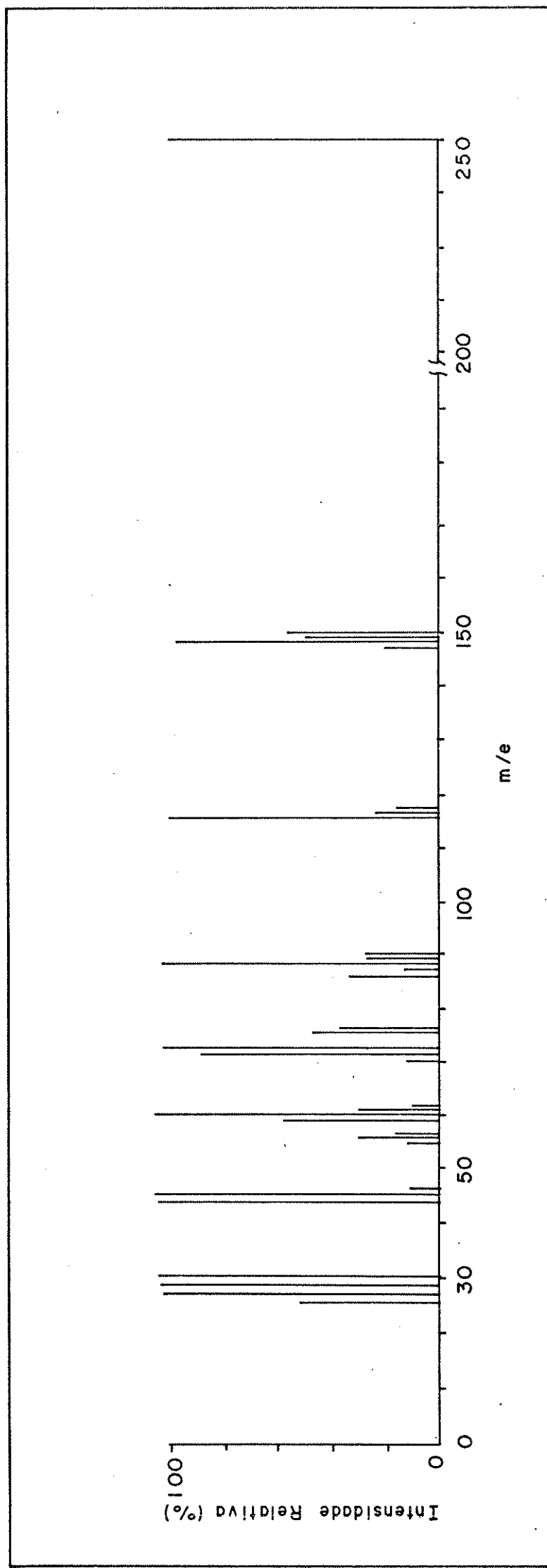


Figura 11 - Espectro de massa de $(\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2)$

Tabela 9 - Fragmentos obtidos no espectro de massa com as respectivas razões massa/carga e as (intensidades relativas) a 70 eV, para os alcóxidos.

Alcóxido	$ \text{As}(\text{OR})_3 ^+$	$ \text{OAs}(\text{OR})_2 ^+$	$ \text{As}(\text{OR})_2 ^+$	$ \text{OAsOR} ^+$	$ \text{AsOR} ^+$	$ \text{AsO}_2 ^+$	$ \text{AsO} ^+$	$ \text{As} ^+$	$ \text{OR} ^+$
$\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	210(11)	181(6)	165(100)	136(98)	120(42)	107(95)	91(25)	75(4)	-
$\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	294(4)	237(4)	221(100)	164(100)	148(30)	107(100)	91(18)	75(4)	73(82)

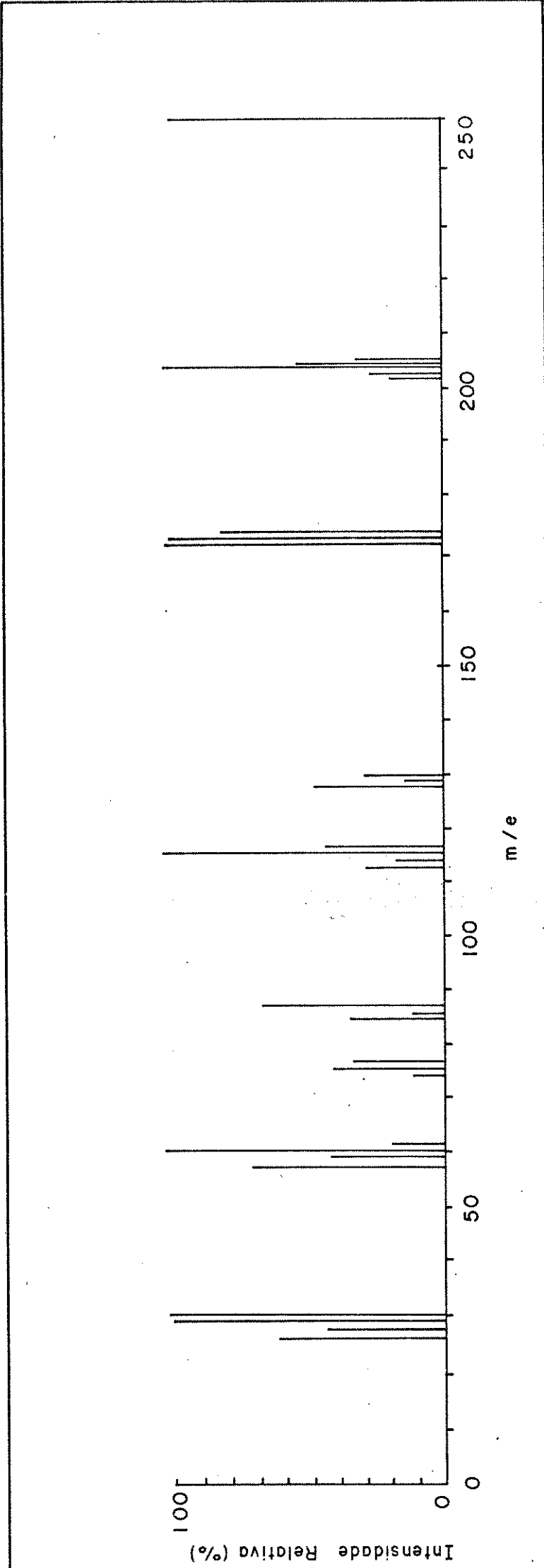


Figura 12 - Espectro de massa de $[(Bu_2^N NH_2)(S_2 CNBu_2^N)]$

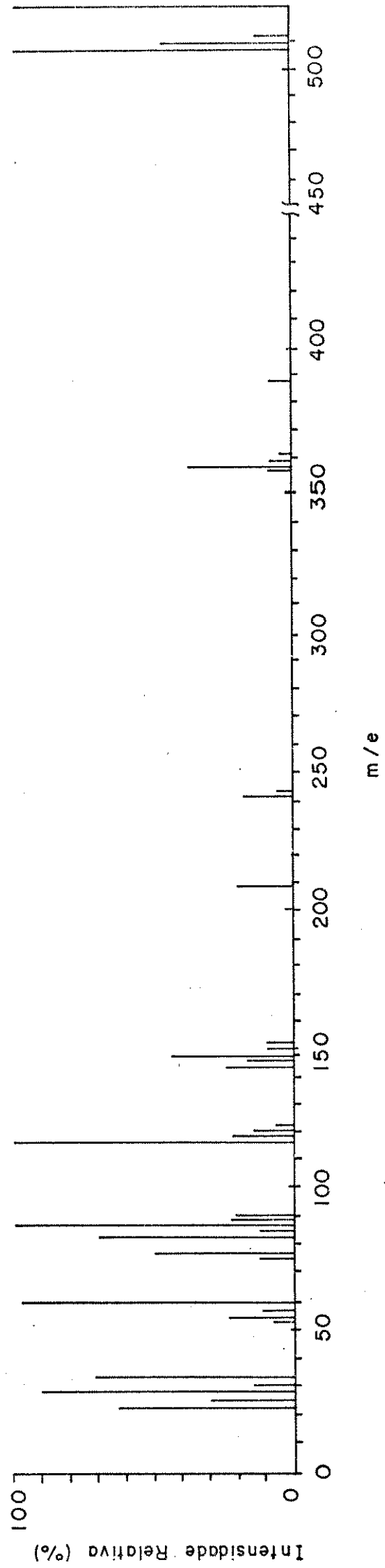


Figura 13 - Espectro de massa do quelato $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$

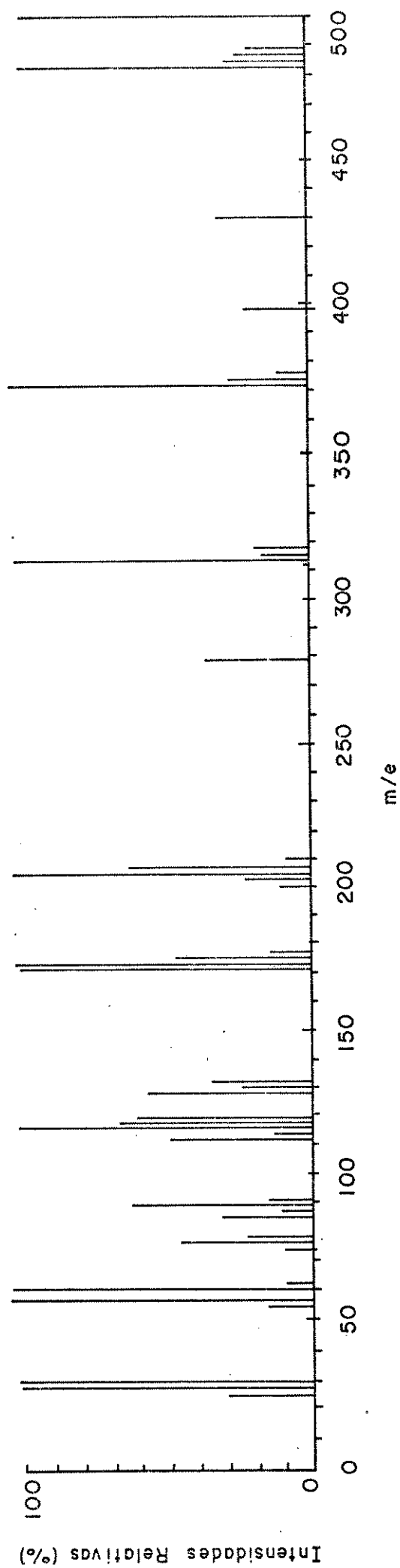


Figura 14 - Espectro de massa do quelato $\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}})_3$

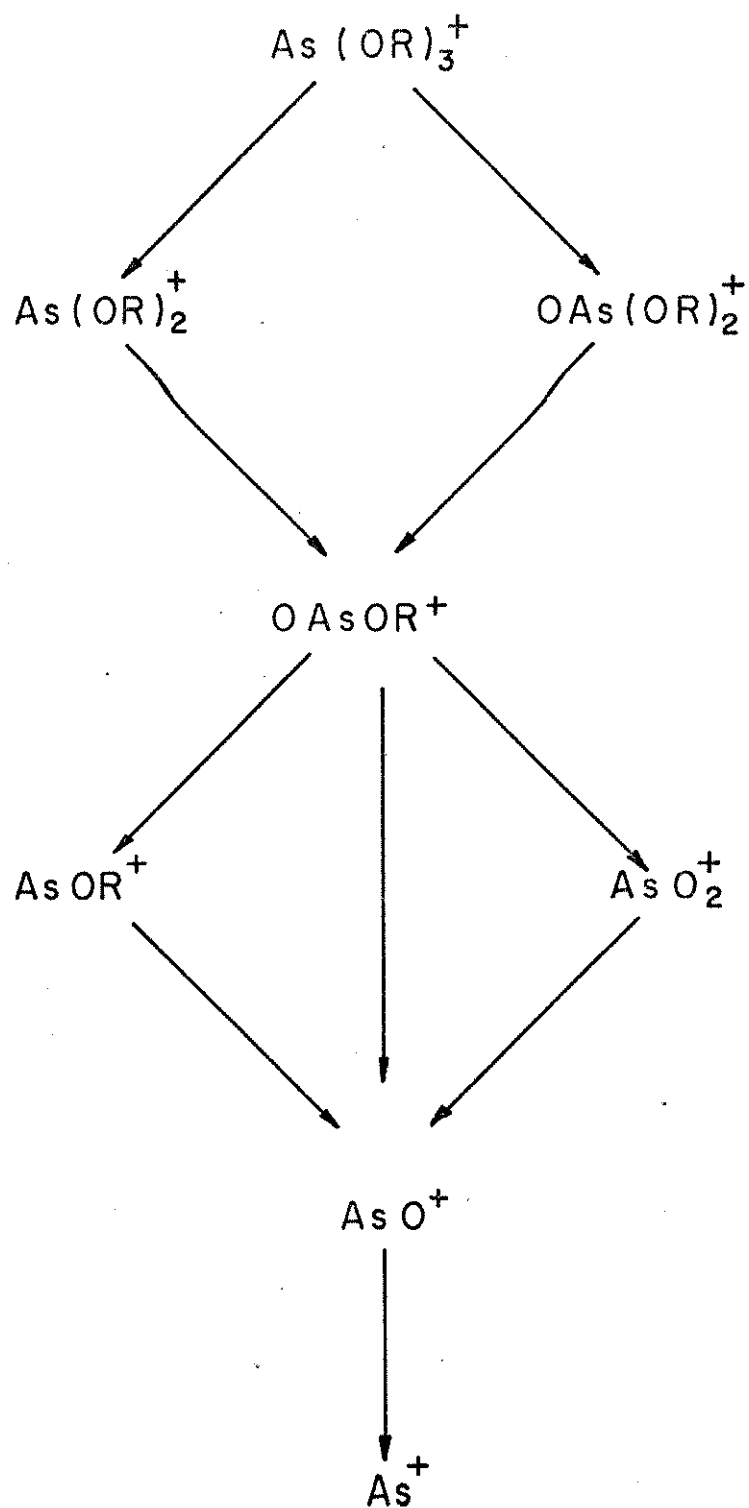


Figura 15 - Diagrama proposto para fragmentação dos alcóxidos

um razoável modelo de fragmentação para este tipo de compostos (27). Na figura 16 apresentamos o espectro de massa obtido para $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$.

4.7. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A espectroscopia de absorção na região do infravermelho neste trabalho, foi feita objetivando atribuir a coordenação do metal através dos dois átomos de enxofre e não do nitrogênio, já que tal fato seria possível.

As principais bandas de absorção e suas atribuições para os sais de dialquilditiocarbamato de dialquilamônio $[\text{R}_2\text{NH}_2^+\text{S}_2\text{CNR}_2]$, usados como ligantes, são apresentadas na tabela 10, como também do dietilditiocarbamato de sódio que é mostrado para comparações (28).

A forma de ressonância polar (I) do grupo dialquilditiocarbamato mostrada na figura 17, contribui significativamente para estrutura do dialquilditiocarbamato de dialquilamônio, uma vez que, a frequência de estiramento C-N é menor que para o dietilditiocarbamato de sódio, o qual apresenta o grupo dietilditiocarbamato com as formas de ressonância (IIa) e (IIb). De acordo com estudos vibracionais feitos por Shankaranayana e Patel (29), os mesmos sugerem que os elétrons pi do grupo dialquilditiocarbamato estão mais localizados no caso do dialquilditiocarbamato de dialquilamônio do que no correspondente sal de sódio e portanto, conclui-se que a ligação entre o cátion dialquilamônio (R_2NH_2^+) e o ânion dialquilditiocarbamato (S_2CNR_2^-) é predominantemente iônica. Outra evidência do caráter iônico da

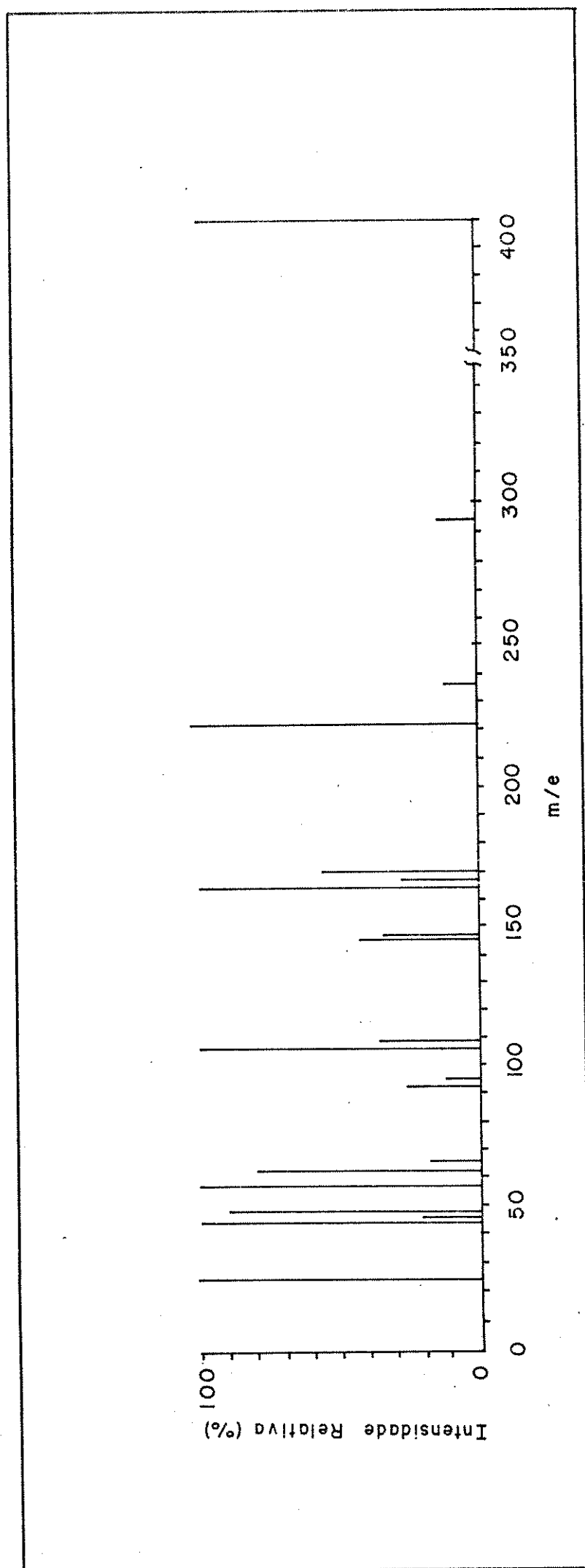


Figura 16 - Espectro de massa de $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$

ligação nestes compostos é proveniente dos dados da frequência de estiramento carbono-enxofre. Shankaranayana e Patel (29) correlacionaram o estiramento vibracional forte C-S que aparece a 990 cm^{-1} no espectro do $\text{Na}^+\text{S}_2\text{CNR}_2$, composto iônico, com uma banda a 980 cm^{-1} do composto covalente monossulfeto de tetrametil tiourano e com o desdobramento da banda a 1015 e 976 cm^{-1} no espectro do disulfeto de tetraetiltiourano. Observaram que a banda referente ao estiramento C-S situa-se em frequência mais baixa, no caso dos compostos iônicos. Portanto, é razoável concluir que os sais de dietilditiocarbamato de dietilamônio e di-n-butil ditiocarbamato de di-n-butilamônio apresentam caráter iônico similar, levando-se em conta estas considerações e os dados apresentados na tabela 10. Na figura 19 apresenta-se o espectro infravermelho do sal dietilditiocarbamato de dietilamônio.

Os ditiocarbamatos podem reagir como ligante de acordo com as formas de ressonância mostradas na figura 18. Na forma (a), o ditiocarbamato reage como um ligante monodentado e nas formas (b), (c) e (d) como um ligante bidentado. Nestes três últimos casos, um dos átomos de enxofre comporta-se como um doador de elétrons ao íon metálico, assim que uma segunda ligação é formada entre o íon metálico e o ligante (30).

A capacidade doadora de elétrons do grupo $-\text{NR}_2$ no ditiocarbamato afeta a estrutura eletrônica do complexo e parece representar um importante papel na preferência de uma forma ressonante sobre as outras. Uma vez aumentada a habilidade de liberação de elétrons do grupo $-\text{NR}_2$, esta reforça mais a densidade eletrônica do átomo de enxofre, via sistema π e, portanto, ao íon metálico, provocando grande caráter de dupla na ligação C-N,

Tabela 10 - Principais bandas de absorção no infravermelho dos dialquilditiocarbamatos de dialquilamônio e dietilditiocarbamatos de sódio (cm^{-1}).

$\text{Na}^+ \text{S}_2 \text{CNet}_2$	$\text{R}_2 \text{NH}_2^+ \text{S}_2 \text{CNR}_2$		Atribuição
	R = etila	R = n-butila	
1480s	1465s	1462s	(C-N)
1302m	1302m	1285m	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (-\text{C}-\text{N}) \end{array}$
1268s	1260s	1248m	Vibrações acopladas dentro do grupo
1210s	1212s	1210m	
1135m	1128s	1131m	
			$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (-\text{C}-\text{S}) \end{array}$
990s	990s	960s	(C-S)
915s	918s	910m	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (-\text{C}-\text{S}) \end{array}$

s = forte e m = média

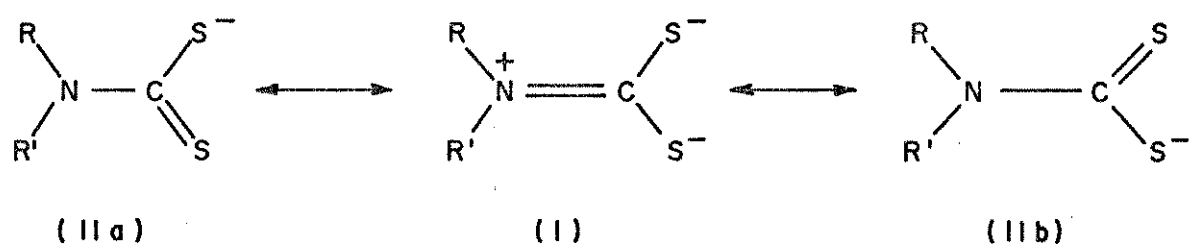


Figura 17 - Formas ressonantes do agrupamento dialquilditio**car**
bamato.

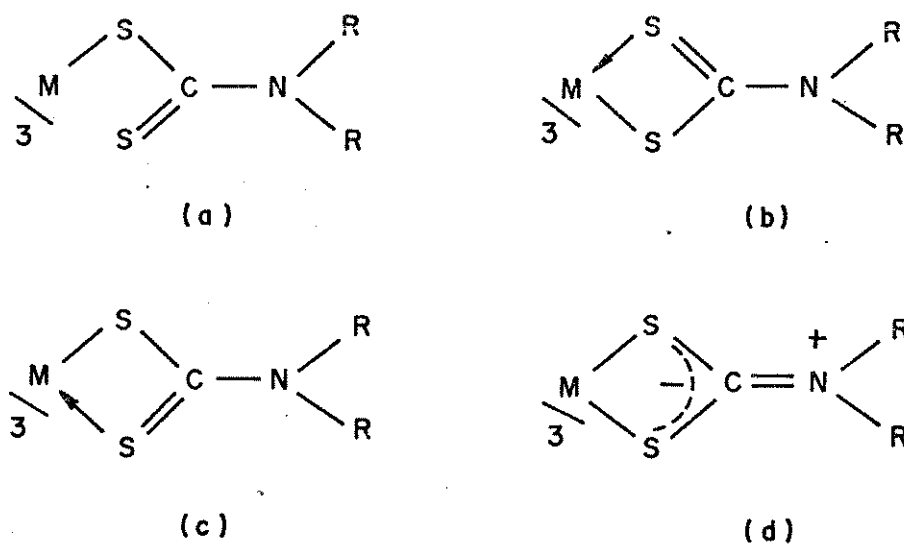


Figura 18 - Formas ressonantes propostas para os ligantes ditio**car**
bamatos na coordenação.

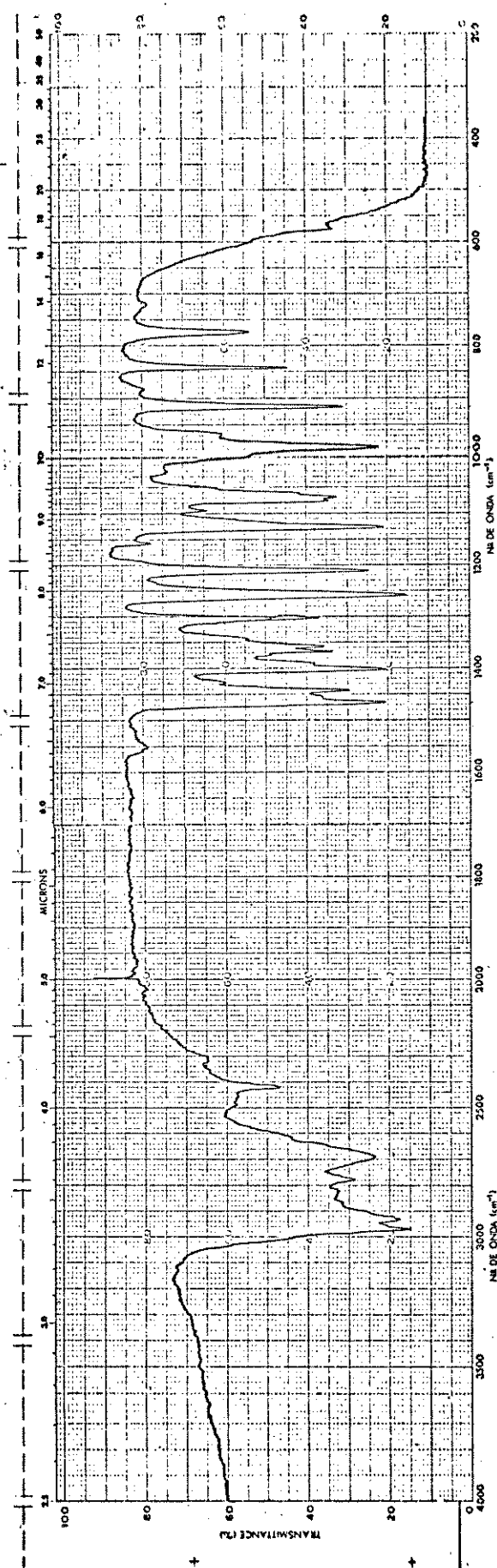


Figura 19 - Espectro infravermelho de $(\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2)$

fazendo aparecer uma forte banda por volta de 1500 cm^{-1} . Logo, a contribuição a uma das formas de ressonância da figura 18 é refletida no desdobramento de (C-N) a altas frequências (30), que aparecem com bandas fortes em torno de 1220 a 1275 cm^{-1} . As frequências das bandas mais relevantes detectadas nos espectros de infravermelho, para os referidos quelatos são listadas na tabela 11.

O estiramento vibracional do grupo C-N, o qual normalmente aparece em ditiocarbamatos com uma banda forte em torno de 1500 cm^{-1} , foi identificado como uma banda forte a 1465 cm^{-1} para o dietilditiocarbamato de dietilamônio e a 1462 cm^{-1} para o di-n-butilditiocarbamato de di-n-butilamônio. O desdobramento a frequências mais altas durante a coordenação revela um acréscimo no caráter de dupla na ligação C-N e um decréscimo do caráter de dupla na C-S, o que evidencia a presença de ditiocarbamatos bidentados (31). Portanto este desdobramento deve ser atribuído à assimetria da coordenação bidentada dos quelatos (32, 33). Além disso, o estiramento vibracional do grupo C-S perto de 1000 cm^{-1} pode também fornecer informações sobre o tipo de coordenação. Bonati e Ugo (34) propuseram que a presença de uma banda em torno de 1000 cm^{-1} é característica da bidentacidade do ligante, ao passo que duas bandas semelhantes indica que um grupo (C-S) é envolvido na coordenação, mas não o outro (C-S). Este critério foi ampliado pela proposição de Sharma (31), onde foi sugerido que o ligante pode ser considerado monodentado se o desdobramento entre as duas bandas for maior que 20 cm^{-1} . Nos compostos por nós estudados o desdobramento das bandas referentes ao (C-S) a frequências baixas com relação as suas posições no ligante li

Tabela 11 - Principais bandas observadas no espectro infravermelho dos quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato (cm^{-1}).

Quelato	(C-N)	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (\text{N}-\text{C}-\text{S}) \end{array}$	(C-S)	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \parallel \\ (-\text{C}-\text{S}) \end{array}$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	1493s	1275s	1085m 1070w	920
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	1490m	1270s	1080m 1070m	912m
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	1490s	1270s	1075s 1065w	915m
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	1492s	1270s	1090w 1075m	912m
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	1500s	1240s	1125w 1110w	960w
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	1485s	1225s	1109m 1095w	945m
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	1485s	1220s	1110m 1095w	970m
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	1485s	1220s	1110m 1095w	955m

s = forte, m = média, w = fraca

vre, é coerente com o desdobramento da banda referente ao (C-N) a frequências mais altas, conforme pode-se observar nas tabelas 10 e 11. Como também todos os desdobramentos correspondentes às bandas de (C-S) foram menores que 20 cm^{-1} , logo as coordenações devem ser consideradas bidentadas.

Dos resultados obtidos e dos encontrados na literatura, especialmente de raio-X (35, 36), conclui-se que a coordenação é assimétrica e que uma das ligações metal-enxofre em cada ligante é praticamente covalente e outra é mais iônica. O número formal de coordenação sugere uma coordenação octaédrica, mas a presença de um par de elétrons desemparelhado estereoquimicamente ativo nos átomos centrais, induz a uma estereoquímica octaédrica distorcida. Este par de elétrons parece ser o responsável pela diferença no caráter iônico das ligações metal-enxofre e, portanto, proporcionando o desdobramento das bandas nos espectros infravermelho e a existência de uma banda de absorção fraca a 32 kK no espectro ultravioleta (30).

Nas figuras 20 e 21 são apresentados os espectros infravermelho dos quelatos tris(diethylдитiocarbamato) de Bi (III) e tris(di-n-butilditiotiocarbamato) de As (III).

Para os compostos trietóxido e tri-n-butóxido de As (III) os espectros infravermelho revelam que os estiramentos vibracionais referentes a AsO-R ($\text{R} = \text{etila e n-butila}$) apresentam bandas na região de $995\text{--}1180\text{ cm}^{-1}$. O estiramento M-OR simétrico e antisimétrico é dependente do metal e situa-se entre 575 e 700 cm^{-1} , para o arsênio, e 540 e 612 cm^{-1} para o antimônio. Estas atribuições foram baseadas nos trabalhos de Durand e Laurent (37 e 38) que realizaram um estudo minucioso a respeito da vibração

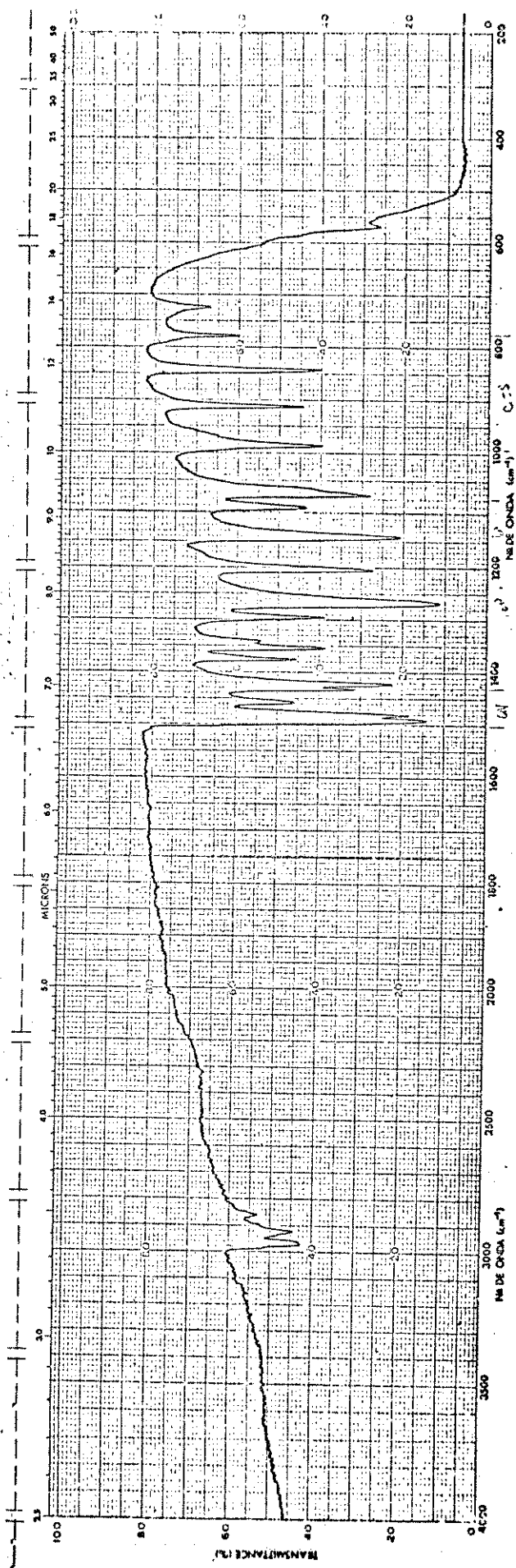


Figura 20 - Espectro infravermelho de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$

da ligação As-OR.

Brill e Campbell (27) já realizaram estudos espectros cópicos de infravermelho e Raman para os dois compostos em questão, e as bandas dos espectros infravermelho encontram-se caracterizadas e tabeladas. Os espectros por nós obtidos e as atribuições apresentam grande consistência com os dados da literatura.

Alguns detalhes dos estiramentos vibracionais AsO-C em alcóxidos de arsênio são discutidos (39, 40). Uma banda de pouca intensidade que ocorre em torno de 650 cm^{-1} foi atribuída por Shagidullin (40, 41) como sendo referente ao (As-OC). As bandas em torno de 1000 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento AsO-C (31), mas complicações podem surgir nesta atribuição devido aos modos correspondentes a C-C que também aparecem nesta faixa de frequência (42).

Aumentando-se o volume do radical alquila, os estiramentos M-OR apresentam um ligeiro acréscimo na frequência em muitos casos, cujo efeito foi observado no espectro do tris (p-terc-butilfenil) fosfato (43). Um progressivo aumento no volume dos grupos alquilas, forçará as moléculas piramidais do tipo $M(OR)_3$ para a planaridade, facilitando a sobreposição entre os orbitais do metal e do oxigênio de simetria pi. O que também tende a aumentar o caráter s nos orbitais da ligação sigma metal-oxigênio (44). Ambos os efeitos conduzem a estiramentos de ligação e com isso provocam um aumento na frequência vibracional. No nosso caso, observou-se um pequeno acréscimo na frequência, sendo detectada uma banda forte a 635 cm^{-1} referente ao estiramento As-OC₂H₅ no espectro de As(OC₂H₅)₃ e uma banda a

forte e larga.

4.8. Medidas Espectroscópicas de Ressonância Magnética Nuclear

Espectros de ressonância magnética nuclear protônica , RMN^1H , foram obtidos para os compostos trietóxido e tri-n-butóxido de As (III), usando-se tetracloreto de carbono como solvente, com o objetivo de se determinar o número, a natureza e o ambiente dos prótons nos referidos compostos. A figura 23 mostra o espectro do trietóxido de arsênio (III).

Todos os resultados dos espectros referem-se aos deslocamentos químicos (δ) em campo mais baixo em relação ao tetrametilsilano, $(\text{CH}_3)_4\text{Si}$, tomado como referência interna, no qual todos os prótons são equivalentes, e apresentam apenas uma absorção com $\delta = 0$.

Com relação aos espectros obtidos, apenas o espectro referente ao grupo etila no composto trietóxido de As (III) é facilmente interpretável, enquanto que o espectro referente ao grupo n-butila no tri-n-butóxido apresenta certas dificuldades (46).

O espectro do trietóxido apresenta um deslocamento interno, $\Delta = 159 \text{ Hz}$ (2,63 ppm) entre os dois multipletes, cuja separação é bastante superior à constante de acoplamento, $J = 8 \text{ Hz}$. A apresentação de um único sistema triplete-quadruplete é uma característica da pureza da amostra estudada e implica que, todos os agrupamentos etílicos são equivalentes, o que não deveria ser o caso, se os mesmos estivessem em presença de uma mistura de isômeros, do tipo $\text{C}_2\text{H}_5\text{AsO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$, por exemplo (46).



Figura 23 - Espectro de ressonância magnética protônica de $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$

Comparando-se os resultados espectrais obtidos por nós para $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ com os dados obtidos por Laurent e colaboradores (46) para $\text{OAs}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$, também em tetra cloreto de carbono, apresentados na tabela 12, observa-se que a passagem do $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ao $\text{OAs}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ é acompanhada por um deslocamento químico com valores superiores em campo baixo, isto implica uma diminuição da constante de blindagem dos prótons observados (46). Este deslocamento é mais importante no caso dos prótons do agrupamento $-\text{CH}_2-$ que para os prótons metílicos $-\text{CH}_3$. Como também, observa-se pelos dados da tabela 12 que a formação da ligação $\text{O}-\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ é atribuída através de um aumento no deslocamento químico interno ($\Delta = \delta\text{CH}_3-\text{CH}_2$) da ordem de 0,16 ppm. Este mesmo estudo também pode ser feito comparando-se os dados obtidos por nós para o $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ com os dados encontrados na literatura (46) para o $\text{OAs}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$ com relação somente ao deslocamento químico referente aos prótons do agrupamento CH_3 , levando-se em consideração as dificuldades encontradas na atribuição do espectro de RMN^1H (47). Logo, examinando a tabela 12, verifica-se que o mesmo comportamento observado para o $\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ocorre também no caso do $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, bem como, para o $\text{As}(\text{OC}_3\text{H}_7)_3$ e o $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$, conforme dados da literatura (46, 47) mostrados na tabela 12. Tais observações nos levam a concluir que estas perturbações decrescem ao longo da cadeia carbônica isto é, à medida que o tamanho da cadeia carbônica do agrupamento alquila cresce, como é mostrada na tabela 12, principalmente com respeito aos prótons metílicos.

Idêntico estudo foi realizado para os seguintes compostos fosforados (47): $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{OP}(\text{OCH}_3)_3$, $\text{P}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ e $\text{OP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$,

Tabela 12 - Dados de ressonância magnética nuclear protônica a 60 Hz, em CCl_4 e a temperatura de 306K.

R	As(OR)_3			J/Hz	OAs(OR)_3		
	δCH_3	δCH_2	Δ/ppm		δCH_3	δCH_2	Δ/ppm
CH_3	3,57t	-	-	-	3,87t	-	-
C_2H_5	1,22t	3,86q	2,62	8,0	1,35t	4,14q	2,79
C_3H_7	0,93t	-	-	-	0,98t	-	-
C_4H_9	0,91t	3,00m	1,83	6,0	0,95t	-	-

cujos resultados são mostrados na tabela 13. Ao analisarmos os dados desta tabela constata-se que os referidos compostos também apresentam o mesmo comportamento dos compostos análogos de arsênico.

Tabela 13 - Dados de ressonância magnética nuclear protônica a 60 Hz, em CCl_4 e a 306K.

R	P(OR)_3				OP(OR)_3		
	δCH_3	δCH_2	Δ/ppm		δCH_3	δCH_2	Δ/ppm
CH_3	3,50	-	-		3,77	-	-
C_2H_5	1,24	3,87	2,63		1,33	4,10	2,77

Os espectros obtidos não apresentam acoplamentos referentes a arsênio-hidrogênio e a oxigênio-hidrogênio, o que sim

plifica consideravelmente a natureza dos mesmos, como também lhes conferem um certo grau de pureza.

4.9. Entalpia Padrão Molar dos Processos de Dissolução

Os valores das variações de entalpia destes processos foram determinadas através de medidas calorimétricas em solução, comparando-se os sinais dos efeitos térmicos de dissolução com os de calibração elétrica, onde ambos foram registrados separadamente. A calibração elétrica poderá ser realizada antes ou depois do processo de dissolução de uma substância, visto que a variação da capacidade calorífica do sistema é desprezível (48).

Quando o sistema atinge o equilíbrio, a medida feita no calorímetro isoperibólico, que é o usado por nós, a quantidade de calor que o vaso calorimétrico transmite ou recebe permanece constante ou fica praticamente constante com o tempo (48).

Para calibração elétrica, passa-se uma corrente elétrica i , em um intervalo de tempo t , na resistência de calibração R , e o calor dissipado na mesma (em Joule), é correspondente à variação de entalpia no calorímetro, que é dada pela seguinte equação:

$$Q_{\text{calib}} = Ri^2t \quad (\text{eq. 1})$$

O efeito Joule provoca um deslocamento, d_{cal} , no registrador e o efeito de dissolução da substância provoca um deslocamento, d_D , que é correspondente à variação de entalpia dada pela equação seguinte:

$$Q_{\text{obs}} = \frac{d_D}{d_{\text{cal}}} Ri^2t \quad (\text{eq. 2})$$

A expressão acima é válida para um calorímetro isoperibólico e para um detector de zero (galvanômetro eletrônico de alta impedância 10^5 ohm) montado na ponte de Wheatstone. Com isso, a escala do registrador fica calibrada diretamente em unidades da entalpia. Logo, a partir da equação abaixo, pode-se então, calcular $\Delta_i H_m^\ominus$:

$$Q_{\text{obs}} = n \Delta_i H_m^\ominus \quad (\text{eq. 3})$$

onde o efeito total (Q_{obs}), está relacionado com o número de moles do soluto através desta equação, que representa a equação de uma reta.

Para ilustrar estas medidas consideremos os processos de dissolução mostrados nas figuras 24 e 25, referentes a 22,95 mg de $\text{BiCl}_3(\text{s})$ em 100 cm^3 de acetona (processo exotérmico) e 28,14 mg de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3$ em 100 cm^3 de uma solução de cloridrato de di-n-butilamina e acetona (processo endotérmico).

Os segmentos mostrados nas figuras 24 e 25, representam:

$\overline{AB}$ - linha de base antes da quebra da ampola;

$\overline{BC}$ - deslocamento proveniente do efeito térmico da dissolução da substância (d_D);

$\overline{CD}$ - linha de base após a quebra da ampola;

$\overline{DE}$ - deslocamento proveniente do efeito térmico da calibração elétrica (d_{cal});

$\overline{EF}$ - linha de base após a calibração elétrica.

O cálculo dos deslocamentos provenientes dos efeitos térmicos, d_D e d_{cal} , foi efetuado através do método proposto por

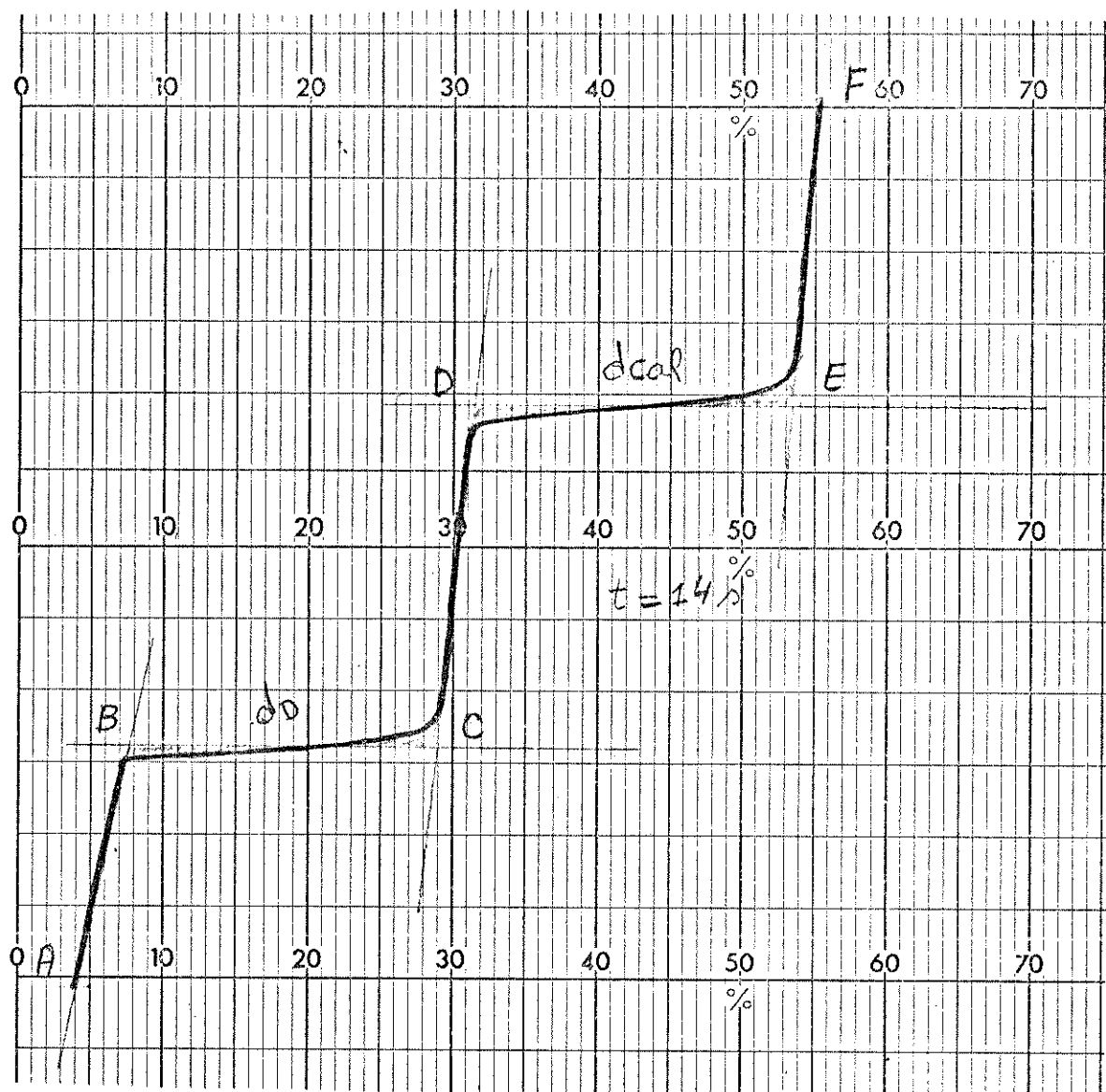


Figura 24 - Processo de dissolução de $\text{BiCl}_3(\text{s})$ em acetona a 298,15K; temperatura (ou entalpia) em função do tempo (processo exotérmico), $m = 22,95\text{mg}$, $\text{Pot.} = 200\text{mW}$, $\text{Galv.} = 10\text{mV}$, $i^2 = 4,0 \times 10^{-3}\text{A}^2$, $t = 14\text{s}$, $d_{\text{cal}} = 4,40\text{cm}^{-1}$, $E_{\text{cal}} = 1,00312\text{V}$, $\text{Pte.} = 203200\text{ ohms}$, $\text{Reg} = 50\text{mV}$, $R_c = 49,97\text{ohms}$, $d_D = 4,25\text{cm}$, $Q_{\text{obs}} = -2,11\text{J}$.

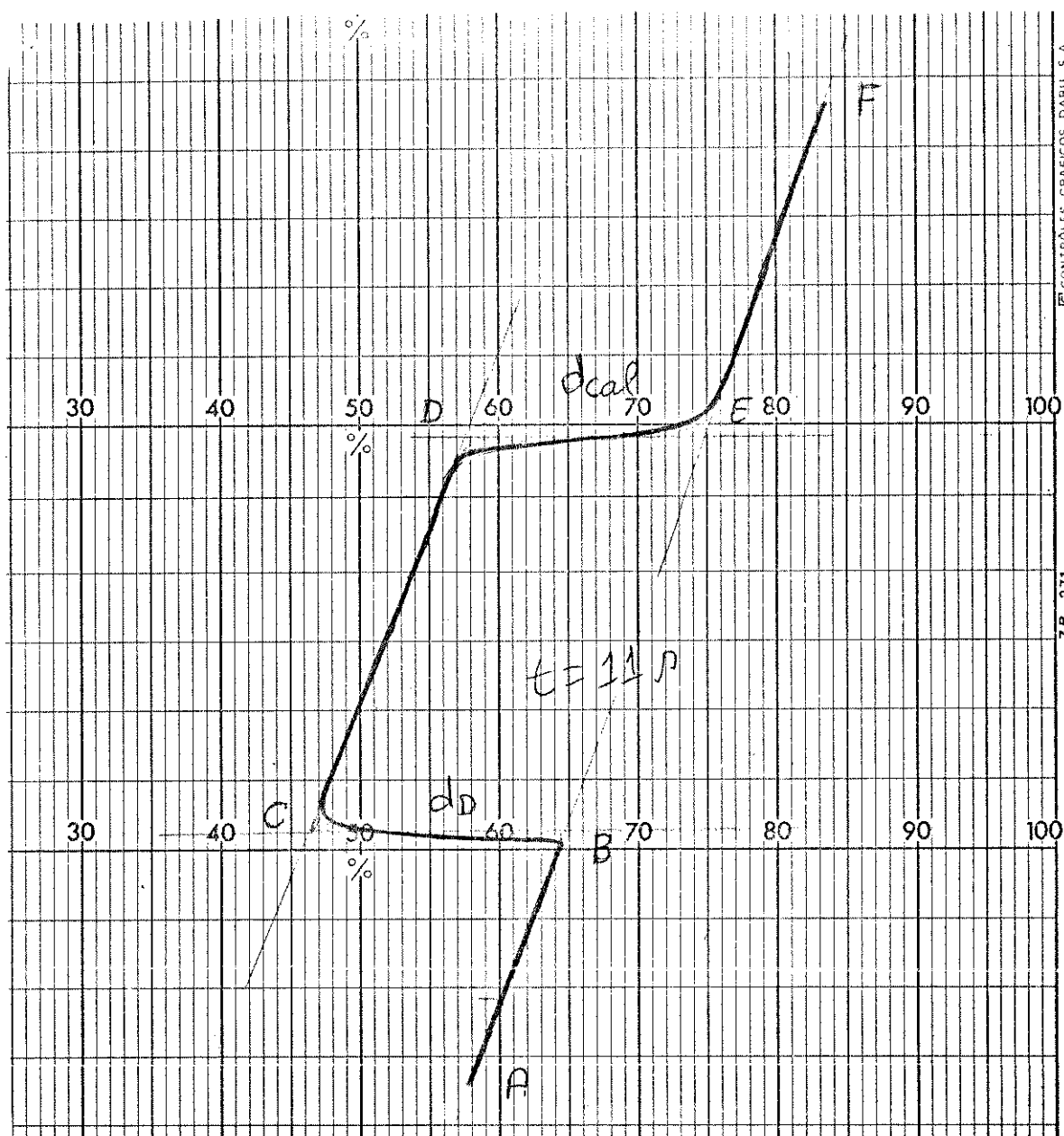


Figura 25 - Processo de dissolução de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3(\text{s})$ em uma solução de $(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2\text{Cl} + \text{Acetona})$ a 298,15K; temperatura (ou entalpia) em função do tempo (processo endotérmico), $m = 28,14\text{mg}$, $\text{Pot.} = 200\text{mW}$, $\text{Galv.} = 10\text{mV}$, $i^2 = 4,0 \times 10^{-3}\text{A}^2$, $t = 11\text{s}$, $d_{\text{cal}} = 3,50\text{cm}$, $E_{\text{cal}} = 1,00310\text{V}$, $\text{Pte.} = 204230\text{ohms}$, $\text{Reg.} = 50\text{mV}$, $R_c = 49,97\text{ohms}$, $d_D = 3,70\text{cm}$, $Q_{\text{obs}} = 2,25\text{J}$.

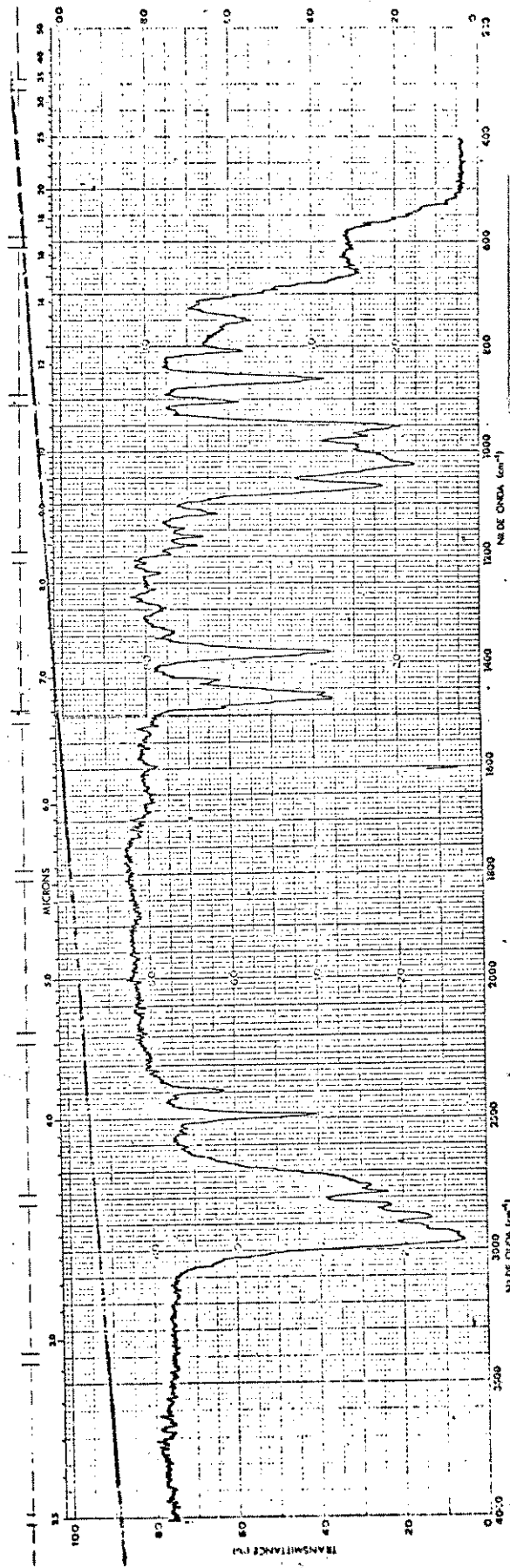


Figura 22 - Espectro infravermelho de $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$

655 cm^{-1} correspondente ao estiramento $\text{As-OC}_4\text{H}_9$ no espectro de $\text{As(OC}_4\text{H}_9)_3$. De tais dados, podemos concluir que ocorreu uma certa influência do volume do grupo alquila, pois a banda referente ao estiramento do grupamento contendo o radical n-butila apareceu em uma frequência um pouco mais alta (aproximadamente 20 cm^{-1}). O espectro infravermelho do tri-n-butóxido de As (III) é apresentado na figura 22.

Davidson e Phillips (10) efetuaram um estudo detalhado de espectroscopia na região do infravermelho para o tris(diethylamido) de As (III), $\text{As(NEt}_2)_3$, cujos resultados tabelados na literatura, apresentam bastante equivalência com os nossos. As principais bandas detectadas no espectro foram: 2998(s) cm^{-1} , (C-H); 1000(m) cm^{-1} , (C-C); 917(w), (N-C) e 598(s), (As-N).

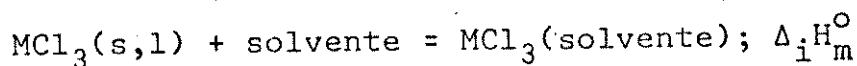
Encontra-se na literatura algumas proposições no sentido de que a alta reatividade química dos dialquilamidos metálicos seja devido às fracas ligações metal-nitrogênio com uma tendência a caráter iônico M^+NR_2^- . Isto, no entanto, não é rigorosamente obedecido, e é nitidamente estabelecido que alguns complexos metálicos contendo ligantes fortemente ligados covalentemente são também reativos ou lábeis devido à disponibilidade de orbitais vazios de baixa energia existentes no metal, os quais podem facilitar interações com um reagente nucleofílico. Dos resultados observados através espectrofotometria na região do infravermelho, observa-se que bandas fortes em torno de 600 cm^{-1} , referentes ao estiramento vibracional As-N, indicam grande prerrogativa da existência de um substancial caráter covalente nos compostos dialquilamidos (45). A ocorrência desta banda foi detectada no espectro obtido por nós, em 598 cm^{-1} , como uma banda

Dickinson (49, 50).

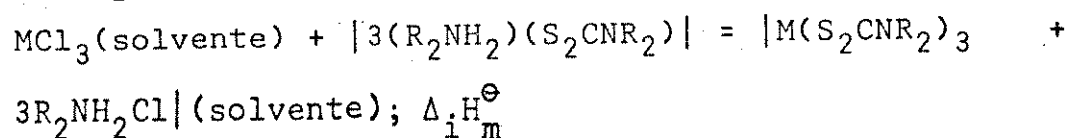
Construindo-se gráficos (como os mostrados nas figuras 26 e 27) dos efeitos térmicos observados versus o número de moles da substância dissolvida, verifica-se uma linearidade dos pontos, cujo coeficiente angular é numericamente igual à variação de entalpia do processo. O coeficiente angular das retas obtidas, foi determinado usando-se um microcomputador 1-7000, Junior E, ITAUTEC, com um programa de mínimos quadrados para uma reta passando pela origem, o qual apresentamos a seguir:

As entalpias molares dos processos de dissolução para os quelatos neste trabalho de um modo geral, foram determinadas a partir de medidas calorimétricas em solução, seguindo-se a seguinte sequência genérica de reações:

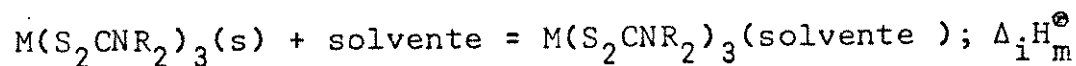
a) Dissolução do haleto metálico (MX_3) em solvente.



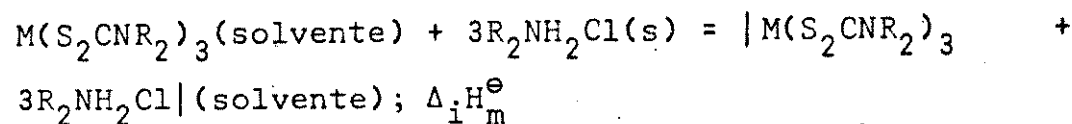
b) Dissolução estequiométrica do ligante $|(R_2NH_2)(S_2CNR_2)|$ na solução do haleto metálico.



c) Dissolução do quelato, $M(S_2CNR_2)_3$, no mesmo solvente usado no item (a).



d) Dissolução estequiométrica do cloridrato (R_2NH_2Cl) na solução do quelato.



Para os quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato

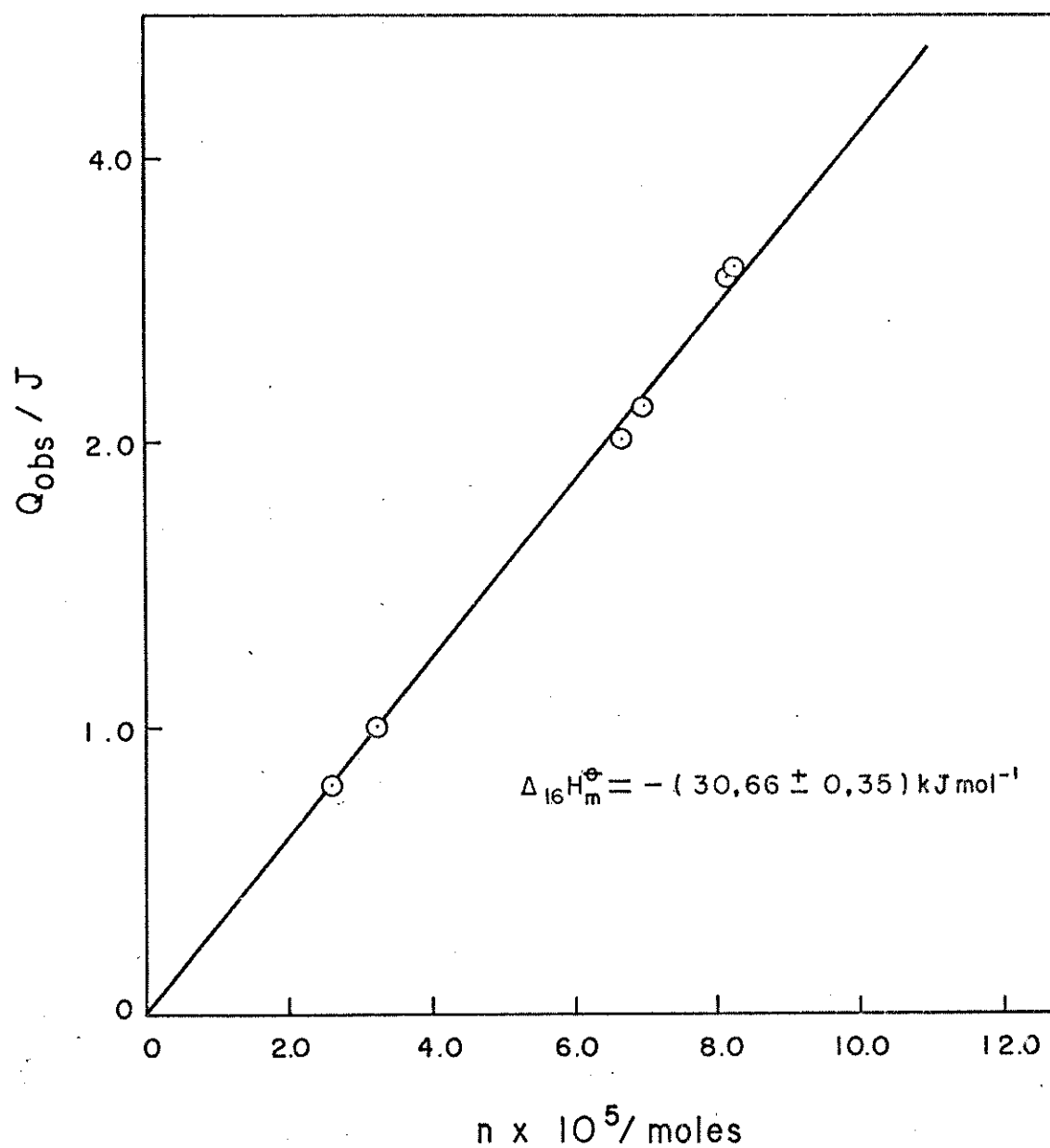


Figura 26 - Gráfico resultante das medidas calorimétricas de dissolução do $\text{BiCl}_3(\text{s})$ em acetona a 298,15K.

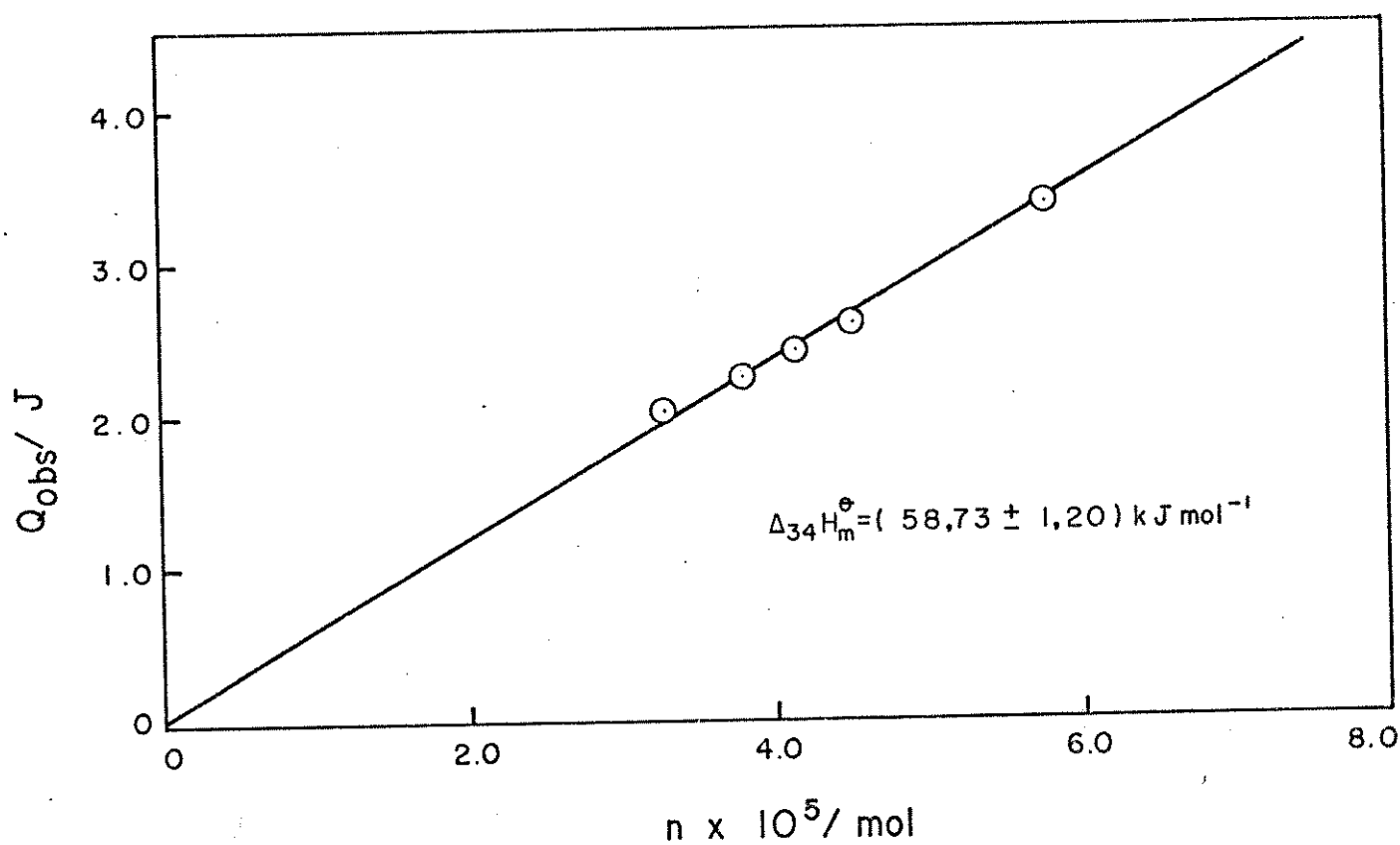


Figura 27 - Gráfico resultante das medidas calorimétricas de dissolução do $Sb(S_2CNBu_2^n)_3(s)$ em uma solução de $(Bu_2^nNH_2Cl + \text{Acetona})$ a 298,15K.

```

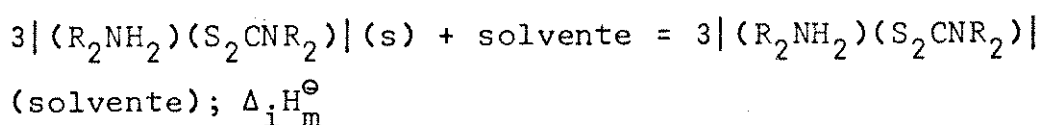
10 PRINT "MGRD.bas"
20 DEFDBL X(50),Y(50),W(50),I(50),P(50),R(50),T(50),H(50),U(50)
30 PRINT "minimos quadrados para uma reta passando pela origem"
40 PRINT "PARA RODAR ESTE PROGRAMA A IMPRESSORA DEVE ESTAR LIGADA E COM O CONTRÔLE REMOTO FUNCIONANDO"
50 LPRINT " "
60 PRINT "ESCREVA O NOME DO SISTEMA ESTUDADO"
70 INPUT N$
80 LPRINT "RESULTADOS PARA O SISTEMA:";N$
90 PRINT "QUANTOS PARES DE X E Y VOCE TEM? APOS A RESPOSTA ACIONE ENTER"
100 INPUT N
110 PRINT "A CADA INTERROGAÇÃO COLOQUE OS PARES DE X E Y SEPARANDO-OS POR VIRGULA"
120 DEFDBL A,B,K,D,E,Z,G,H,S,T,R2
130 FOR I=1 TO N
140 INPUT X(I),Y(I)
150 LPRINT "X";(I);"=";X(I);",,"Y";(I);"=";Y(I)
160 A=A+X(I)
170 B=B+Y(I)
180 NEXT I
190 K=B/N
200 FOR I=1 TO N
210 W(I)=(X(I))-(K)
220 F(I)=(ABS(W(I)))**2
230 P(I)=(X(I))*(Y(I))
240 H(I)=(X(I))**2
250 U(I)=(Y(I))**2
260 T=T+U(I)
270 D=D+P(I)
280 M=M+H(I)
290 NEXT I
300 S=(D)/(M)
310 FOR I=1 TO N
320 R(I)=Y(I)-((S)*X(I))
330 T(I)=(ABS(R(I)))**2
340 G=G+T(I)
350 NEXT I
360 E=((G)/((M)*(N-1)))**(.5)
370 R2=((N*D)-(A*B))/SQRT(ABS((N*M)-(A**2))*(N*T)-(B**2)))
380 LPRINT " "
390 LPRINT " "
400 LPRINT " "
410 PRINT "/\H=";S;"(J/mol)"
420 PRINT " "
430 PRINT " "
440 PRINT "DESVIO PADRAO=";E;"(J/mol)"
450 PRINT " "
460 PRINT " "
470 PRINT "COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO=";R2
480 LPRINT "/\H=";S;"(J/mol)"
490 LPRINT " "
500 LPRINT " "
510 LPRINT "DESVIO PADRAO=";E;"(J/mol)"
520 LPRINT " "
530 LPRINT " "
540 LPRINT "COEFICIENTE DE CORRELAÇÃO=";R2
550 END

```

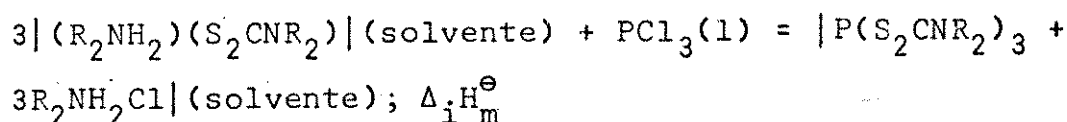
Programa usado no cálculo dos coeficientes angulares que numericamente são equivalentes à variação de entalpia do processo de dissolução.

de fósforo (III) e de antimônio (III) esta sequência de reações não foi obedecida, uma vez que, constatou-se problemas de solubilidade e também, os efeitos térmicos produzidos eram pouco mensuráveis. Logo para os quelatos de dietil e di-n-butilditioicarbamato de fósforo (III), seguiu-se a seguinte sequência de reações:

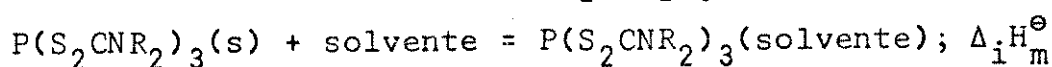
a) Dissolução estequiométrica do ligante, $|(R_2NH_2)(S_2CNR_2)|$, em solvente.



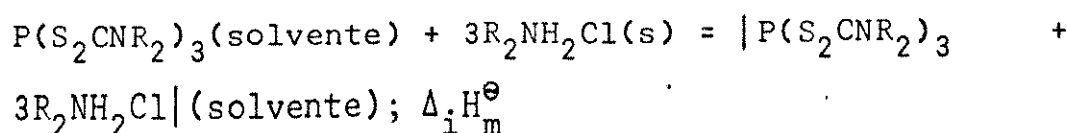
b) Dissolução do haleto metálico (PCl_3) na solução do ligante.



c) Dissolução do quelato, $P(S_2CNR_2)_3$, em solvente.

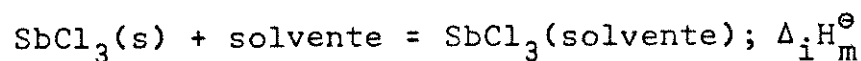


d) Dissolução estequiométrica do cloridrato (R_2NH_2Cl) na solução do quelato.

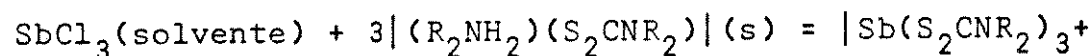


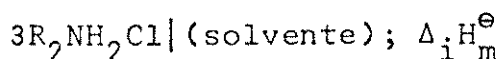
Para os quelatos de dietil e di-n-butilditioicarbamato de antimônio (III), seguiu-se a seguinte sequência de reações:

a) Dissolução do haleto metálico ($SbCl_3$) em solvente.

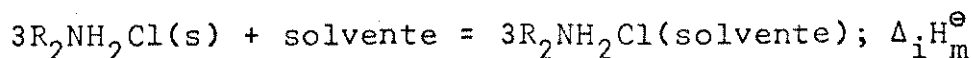


b) Dissolução estequiométrica do ligante, $|(R_2NH_2)(S_2CNR_2)|$, na solução do haleto metálico.

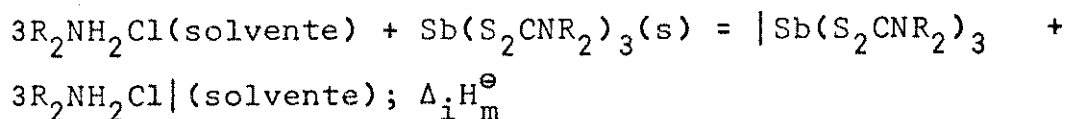




c) Dissolução estequiométrica do cloridrato (R_2NH_2Cl) em solvente.

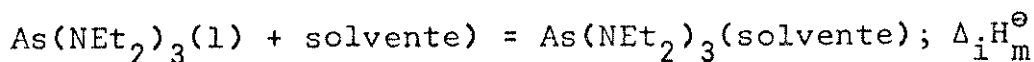


d) Dissolução do quelato, $Sb(S_2CNR_2)_3$, na solução do cloridrato.

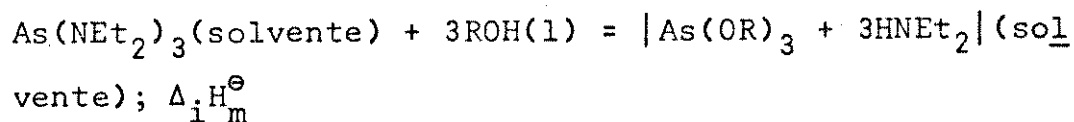


No caso dos compostos trietóxido e tri-n-butóxido de arsênio (III) as entalpias padrão molar de dissolução foram de terminadas através da seguinte sequência genérica de reações:

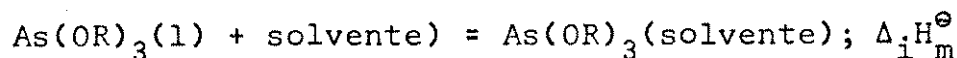
a) Dissolução do composto $As(NEt_2)_3$ em solvente.



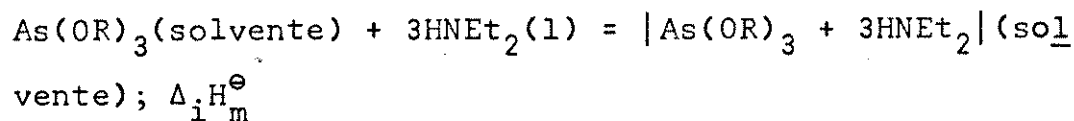
b) Dissolução estequiométrica do álcool na solução do tris(diethylamido) de As (III).



c) Dissolução do alcóxido, $As(OR)_3$, em solvente.

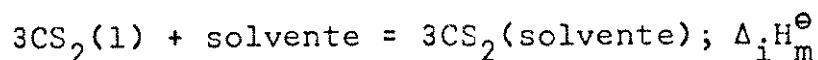


d) Dissolução da dietilamina na solução do alcóxido.

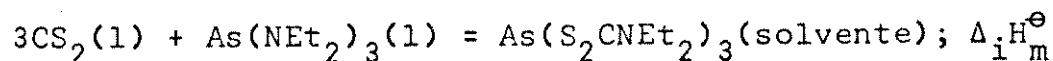


Na determinação das entalpias padrão molar de dissolu ção do composto tris(diethylamido) de arsênio (III), usou-se a se guinte sequência de reações:

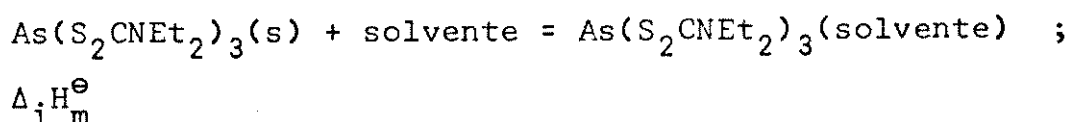
a) Dissolução estequiométrica do dissulfeto de carbono em solvente.



b) Dissolução do composto $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$ na solução de dissulfeto de carbono.



c) Dissolução do quelato, $\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$, em solvente.



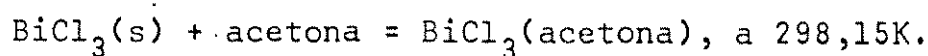
Nesta tese vamos sempre usar as condições padrões, portanto representamos a variação de entalpia $\Delta_i H_m^\ominus(P^\ominus, T^\ominus)$ como sendo $\Delta_i H_m^\ominus$.

Para melhor exemplificar a obtenção dos efeitos térmicos referentes aos processos de dissolução apresentamos nas tabelas 14 e 15 os resultados correspondentes aos estudos calorimétricos.

O valor negativo obtido para a entalpia padrão molar de dissolução na tabela 14, provavelmente indica que o efeito de solvatação (processo exotérmico) é predominante em relação ao efeito de quebra da rede cristalina (processo endotérmico) em solução.

Examinando-se a tabela 15 observa-se que o efeito térmico de dissolução do quelato tris(di-n-butilditioicarbamato) de antimônio (III) na solução de cloridrato de di-n-butilamina em acetona é um processo que ocorre com absorção de calor, (processo endotérmico), resultando uma variação de entalpia positiva.

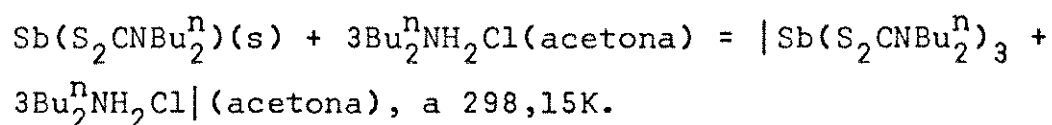
Tabela 14 - Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,46	2,68	-0,79
10,24	3,25	-0,96
21,18	6,72	-2,01
22,95	7,07	-2,11
26,04	8,26	-2,58
26,14	8,29	-2,61

$$\Delta_{16}H_m^\ominus = -(30,66 \pm 0,35) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 15 - Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
24,05	3,27	2,02
28,14	3,83	2,25
30,65	4,17	2,36
33,16	4,51	2,50
42,07	5,73	3,49

$$\Delta_{34}H_m^\ominus = (58,73 \pm 1,20) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Na tabela 16 mostramos os valores dos efeitos térmicos provenientes dos processos de dissolução referentes às sequências de reações calorimétricas para cada composto estudado.

Para o cálculo da entalpia padrão molar de dissolução, $\Delta_i H_m^\ominus$, referente a cada processo, escolheu-se entre os valores de terminados aqueles que apresentavam uma melhor linearidade na construção de um gráfico envolvendo o calor observado (Q_{obs}) versus o número de moles ($n \times 10^5$).

Nas figuras 26 e 27 são apresentados os gráficos referentes aos dados das tabelas 14 e 15, respectivamente. Através dos quais pode-se observar o comportamento linear apresentado pelos pontos. Nestes e nos demais casos a determinação da entalpia padrão molar de dissolução é feita através da expressão $\Delta_i H_m^\ominus = Q_{obs}/n$, aplicando-se o método de mínimos quadrados aos valores de Q_{obs} e n para cada processo, como já citado anteriormente.

No apêndice A, apresentamos as tabelas de 1 a 40 contendo os resultados termoquímicos para cada processo de dissolução, juntamente com os números de moles e as quantidades de todas as substâncias utilizadas.

4.10. Entalpia Padrão Molar de Reação

A partir dos valores das entalpias padrão molar de dissolução dos haletos metálicos, dos ligantes e dos produtos apresentados na tabela 16, e através de ciclos termoquímicos adequados, podemos determinar os valores correspondentes às entalpias padrão molar de reação, $\Delta_r H_m^\ominus$.

Para a determinação da entalpia padrão molar de forma

Tabela 16 - Entalpias padrão molar de dissolução dos quelatos em acetona, dos alcóxidos e do tris (dietilamido) de arsênio (III) em clorofórmio a 298,15K.

i	Reação Calorimétrica	Nº de experimento	$\Delta_i H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
1	$3 (\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2) (s) + \text{Acetona} = \text{Solução } A_1$	5	$48,45 \pm 0,55$
2	$\text{Solução } A_1 + \text{PCl}_3(l) = \text{Solução } A_2$	5	$-304,10 \pm 2,09$
3	$\text{P}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3(s) + \text{Acetona} = \text{Solução } A_3$	5	$42,07 \pm 0,51$
4	$\text{Solução } A_3 + 3\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}(s) = \text{Solução } A_4$	5	$19,56 \pm 0,10$
5	$\text{Solução } A_2 = \text{Solução } A_4$	1	0,0
6	$\text{AsCl}_3(l) + \text{Acetona} = \text{Solução } B_1$	6	$-7,46 \pm 0,02$
7	$\text{Solução } B_1 + 3 (\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2) (s) = \text{Solução } B_2$	4	$-46,46 \pm 0,26$
8	$\text{As}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3(s) + \text{Acetona} = \text{Solução } B_3$	4	$55,39 \pm 0,32$
9	$\text{Solução } B_3 + 3\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}(s) = \text{Solução } B_4$	5	$22,84 \pm 0,16$
10	$\text{Solução } B_2 = \text{Solução } B_4$	1	0,0
11	$\text{SbCl}_3(s) + \text{Acetona} = \text{Solução } C_1$	5	$-23,51 \pm 0,19$
12	$\text{Solução } C_1 + 3 (\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNET}_2) (s) = \text{Solução } C_2$	5	$26,51 \pm 0,14$
13	$3\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl}(s) + \text{Acetona} = \text{Solução } C_3$	5	$19,33 \pm 0,86$
14	$\text{Solução } C_3 + \text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3(s) = \text{Solução } C_4$	5	$42,73 \pm 0,34$

Tabela 16 - Continuação

i	Reação Calorimétrica	Nº de experimento	$\Delta_i H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
15	Solução C ₂ = Solução C ₄	1	0,0
16	BiCl ₃ (s) + Acetona = Solução D ₁	4	-30,48 ± 0,07
17	Solução D ₁ + 3 (Et ₂ NH ₂)(S ₂ CNET ₂) (s) = Solução D ₂	4	-20,83 ± 0,08
18	Bi(S ₂ CNET ₂) ₃ (s) + Acetona = Solução D ₃	5	56,19 ± 0,66
19	Solução D ₃ + 3Et ₂ NH ₂ Cl(s) = Solução D ₄	5	29,51 ± 0,10
20	Solução D ₂ = Solução D ₄	1	0,0
21	3 (Bu ₂ ⁿ NH ₂)(S ₂ CNBU ₂ ⁿ) (s) + Acetona = Solução E ₁	5	68,65 ± 0,45
22	Solução E ₁ + PCl ₃ (l) = Solução E ₂	5	-355,13 ± 3,76
23	P(S ₂ CNBU ₂ ⁿ) ₃ (s) + Acetona = Solução E ₃	5	52,29 ± 0,67
24	Solução E ₃ + 3Bu ₂ ⁿ NH ₂ Cl(s) = Solução E ₄	5	20,47 ± 0,25
25	Solução E ₂ = Solução E ₄	1	0,0
26	AsCl ₃ (l) + Acetona = Solução F ₁	6	-7,10 ± 0,06
27	Solução F ₁ + 3 (Bu ₂ ⁿ NH ₂)(S ₂ CNBU ₂ ⁿ) (s) = Solução F ₂	5	-41,47 ± 0,16
28	As(S ₂ CNBU ₂ ⁿ) ₃ (s) + Acetona = Solução F ₃	5	51,07 ± 0,04

Tabela 16 - Continuação

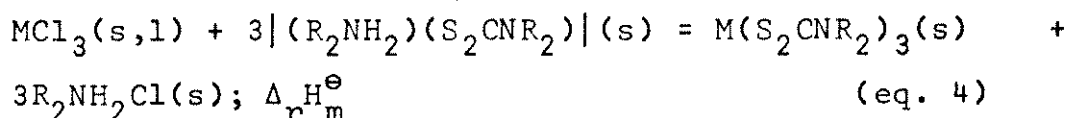
i	Reação Calorimétrica	Nº de experimentos	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
29	Solução $F_3 + 3\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2\text{Cl}(\text{s}) = \text{Solução } F_4$	5	$17,87 \pm 0,24$
30	Solução $F_2 = \text{Solução } F_4$	1	$0,0 \pm$
31	$\text{SbCl}_3(\text{s}) + \text{Acetona} = \text{Solução } G_1$	5	$-23,10 \pm 0,14$
32	Solução $G_1 + 3[(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}})](\text{s}) = \text{Solução } G_2$	5	$-18,85 \pm 0,13$
33	$3\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2\text{Cl}(\text{s}) + \text{Acetona} = \text{Solução } G_3$	5	$16,72 \pm 0,08$
34	Solução $G_3 + \text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}})_3(\text{s}) = \text{Solução } G_4$	5	$58,73 \pm 1,20$
35	Solução $G_2 = \text{Solução } G_4$	1	$0,0$
36	$\text{BiCl}_3(\text{s}) + \text{Acetona} = \text{Solução } H_1$	6	$-30,66 \pm 0,35$
37	Solução $H_1 + 3[(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}})](\text{s}) = \text{Solução } H_2$	6	$-15,97 \pm 0,08$
38	$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}})_3(\text{s}) + \text{Acetona} = \text{Solução } H_3$	5	$60,31 \pm 2,42$
39	Solução $H_3 + 3\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2\text{Cl}(\text{s}) = \text{Solução } H_4$	5	$18,06 \pm 0,13$
40	Solução $H_2 = \text{Solução } H_4$	1	$0,0$
41	$\text{As}(\text{NET}_2)_3(\text{l}) + \text{Clorofórmio} = \text{Solução } I_1$	5	$-114,62 \pm 0,08$
42	Solução $I_1 + 3\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}(\text{l}) = \text{Solução } I_2$	5	$9,78 \pm 0,09$

Tabela 16 - Continuação

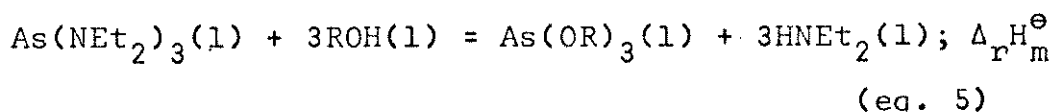
i	Reação Calorimétrica	Nº de experimentos	$\Delta_i H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
43	$\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3(1) + \text{Clorofórmio} = \text{Solução } I_3$	5	$-13,30 \pm 0,25$
44	$\text{Solução } I_3 + 3\text{HNEt}_2(1) = \text{Solução } I_4$	5	$-16,97 \pm 0,09$
45	$\text{Solução } I_2 = \text{Solução } I_4$	1	0,0
46	$\text{As}(\text{NEt}_2)_3(1) + \text{Clorofórmio} = \text{Solução } J_1$	6	$-114,55 \pm 0,05$
47	$\text{Solução } J_1 + 3\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}(1) = \text{Solução } J_2$	6	$8,01 \pm 0,05$
48	$\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3(1) + \text{Clorofórmio} = \text{Solução } J_3$	5	$-49,03 \pm 0,61$
49	$\text{Solução } J_3 + 3\text{HNEt}_2(1) = \text{Solução } J_4$	5	$-41,23 \pm 0,24$
50	$\text{Solução } J_2 = \text{Solução } J_4$	1	0,0
51	$3\text{CS}_2(1) + \text{Clorofórmio} = \text{Solução } L_1$	5	$1,06 \pm 0,02$
52	$\text{Solução } L_1 + \text{As}(\text{NEt}_2)_3(1) = \text{Solução } L_2$	6	$-183,80 \pm 1,28$
53	$\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3(s) + \text{Clorofórmio} = \text{Solução } L_3$	5	$9,74 \pm 0,10$
54	$\text{Solução } L_2 = \text{Solução } L_3$	1	0,0

ção dos compostos em questão, torna-se necessário conhecer-se a entalpia padrão molar de reação em fase sólida para os quelatos e em fase líquida para os alcóxidos e para o tris(dietilamido) de arsênio (III), a qual é definida pelas seguintes expressões:

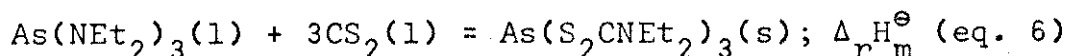
a) Para os quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato:



b) Para os alcóxidos de arsênio (III):



c) Para o tris(dietilamido) de arsênio (III):



A partir dos valores das entalpias padrão molar de dissolução envolvidas nos ciclos termoquímicos predeterminados, mostrados a seguir, podemos então calcular as entalpias padrão molar de reação para os quelatos, para os alcóxidos e para o tris(dietilamido) de arsênio (III), através das equações 7 e 8.

A escolha entre os ciclos I e II para os quelatos, entre III e IV para os alcóxidos e entre V e VI para o tris(dietilamido) de arsênio (III), é em função dos fatores que podem afetar a precisão dos resultados tais como, o grau de solubilidade, a higroscopicidade e a magnitude do efeito térmico de dissolução das espécies em investigação.

Neste trabalho usamos para o caso dos quelatos, os ciclos I e II, sendo que, especificamente o ciclo II foi usado para os quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato de fósforo

(III).

Para os alcóxidos usou-se o ciclo III, e no caso do tris(dietilamido) de arsênio (III) escolhemos o ciclo VI, levando-se em consideração a baixa magnitude do efeito térmico, apresentada nos ciclos IV e V, respectivamente.

Trabalhos realizados anteriormente (51, 52, 53) demonstraram a não influência da natureza do solvente no valor de $\Delta_r H_m^\ominus$, constatando-se desta forma obediência à primeira lei da termodinâmica. Então aplicando-se a lei de Hess aos ciclos escolhidos temos:

a) Para os ciclos I, II e III:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_1 H_m^\ominus + \Delta_2 H_m^\ominus - \Delta_3 H_m^\ominus - \Delta_4 H_m^\ominus \quad (\text{eq. 7})$$

b) Para o ciclo VI:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_1 H_m^\ominus + \Delta_2 H_m^\ominus - \Delta_3 H_m^\ominus \quad (\text{eq. 8})$$

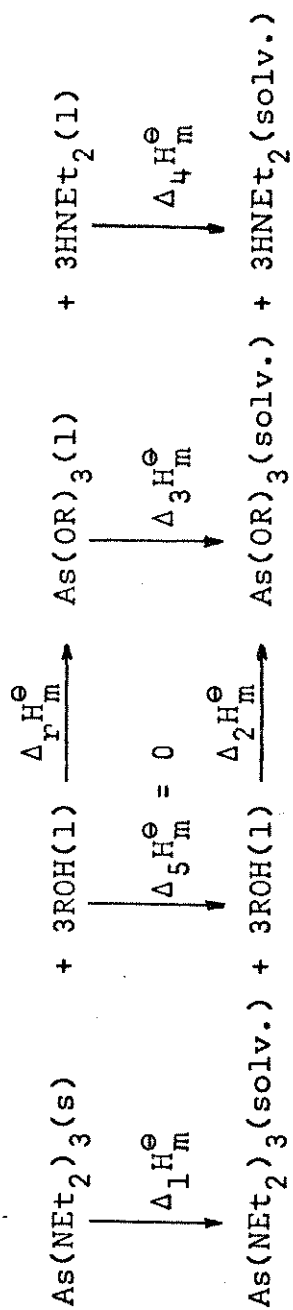
Os valores obtidos para as entalpias padrão molar de reação para os referidos compostos, estão apresentados na tabela 17.

4.11. Entalpia Padrão Molar de Formação

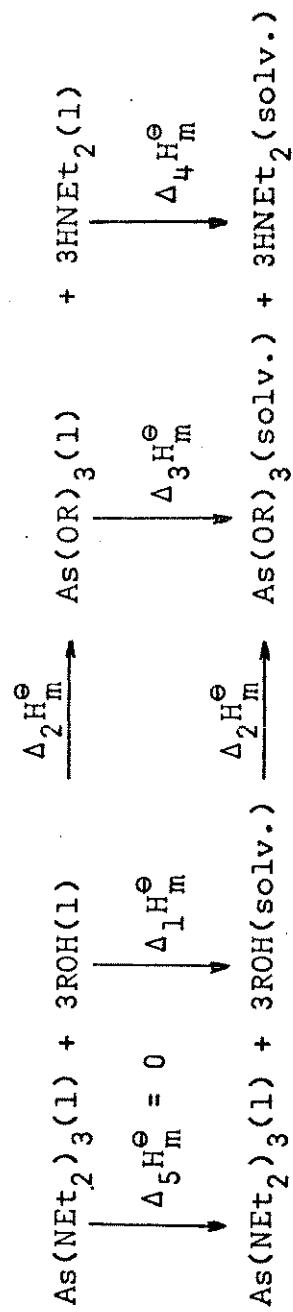
A partir dos valores obtidos para as entalpias padrão molar de reação dos compostos obtidos e dos valores das entalpias padrão molar de formação das substâncias constituintes podemos calcular as entalpias padrão molar de formação em fase sólida para os quelatos e em fase líquida para os alcóxidos e para o tris(dietilamido) de arsênio (III).

4.11.1. Determinação em Fase Sólida para os Quelatos

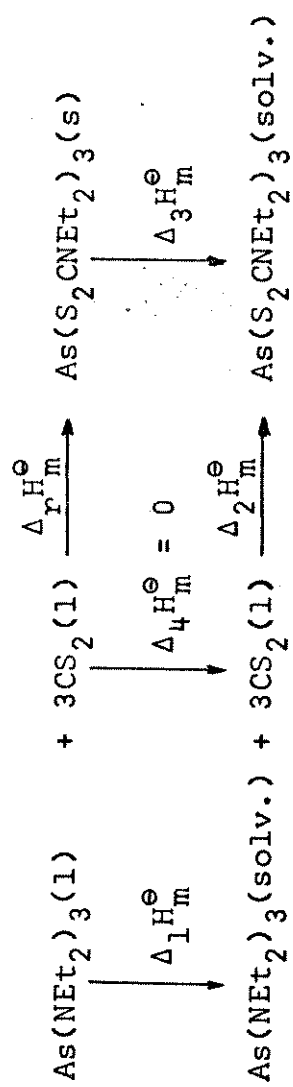
Ciclo III.



Ciclo IV.



Ciclo V.



Ciclo VI.

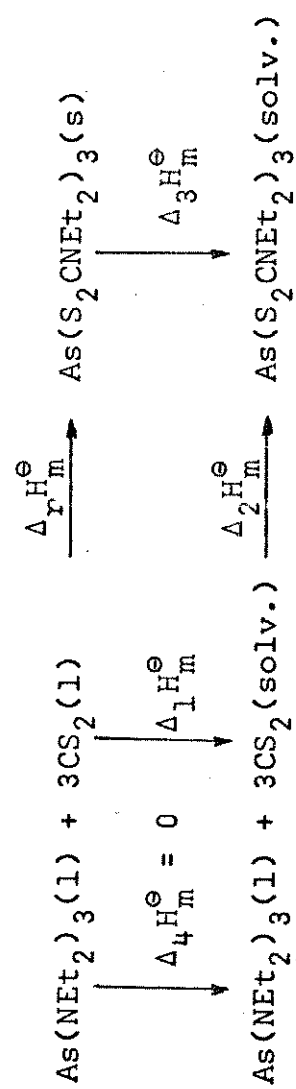
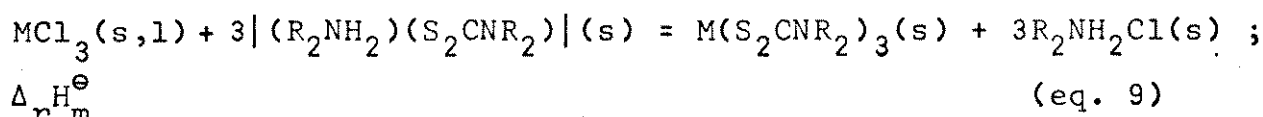


Tabela 17 - Entalpias padrão molar de reação para os quelatos, al
côxidos e tris(diethylamido) de arsênio (III) , a
298,15K.

Composto	Solvente	$\Delta_r H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	Acetona	$-317,28 \pm 2,22$
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	"	$-132,16 \pm 0,44$
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	"	$-112,08 \pm 0,55$
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	"	$-137,01 \pm 0,99$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	"	$-359,24 \pm 5,45$
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	"	$-117,51 \pm 0,59$
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	"	$-117,40 \pm 1,21$
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	"	$-125,00 \pm 2,45$
$\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$	Clorofórmio	$-74,57 \pm 0,29$
$\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$	"	$-16,27 \pm 0,66$
$\text{As}(\text{NEt}_2)_3$	"	$-192,42 \pm 1,28$

Aplicando-se a primeira lei da termodinâmica à reação, representada pela equação 9, em fase condensada, podemos obter a entalpia padrão molar de formação para os quelatos, através da expressão seguinte:



$$\text{donde, } \Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus}|\text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3,\text{s}| = \Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus} - 3\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus}(\text{R}_2\text{NH}_2\text{Cl},\text{s}) +$$

$$\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus}(\text{MCl}_3,\text{s},1) + 3\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus}|(\text{R}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNR}_2),\text{s}| \quad (\text{eq. 10})$$

Para os quelatos de dietilditiocarbamato, conhecemos da literatura $\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus}|(\text{Et}_2\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNEt}_2),\text{s}|$ e $\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus}(\text{Et}_2\text{NH}_2\text{Cl},\text{s})$ como sendo $-(248,9 \pm 2,1)$ e $-(359,73 \pm 1,22) \text{ kJ.mol}^{-1}$, respectivamente (54 e 55). As entalpias padrão molar de formação dos haletos metálicos estão apresentadas na tabela 18.

Tabela 18 - Entalpia padrão molar de formação dos haletos metálicos, a 298,15K.

Composto	$-\Delta_{\text{f}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus}/\text{kJ.mol}^{-1}$	Referência
$\text{PCl}_3(1)$	$319,7 \pm 0,3$	(56)
$\text{AsCl}_3(1)$	$305,0 \pm 2,2$	(56)
$\text{SbCl}_3(\text{s})$	$382,17 \pm 0,06$	(56)
$\text{BiCl}_3(\text{s})$	$379,1 \pm 0,1$	(56)

Logo, introduzindo-se estes dados e os valores obtidos de $\Delta_{\text{r}}\text{H}_{\text{m}}^{\ominus}$ para cada quelato, na equação 10, podemos obter a entalpia padrão molar de formação em fase sólida para os quelatos de

dietilditioicarbamato, cujos valores são mostrados na tabela 19.

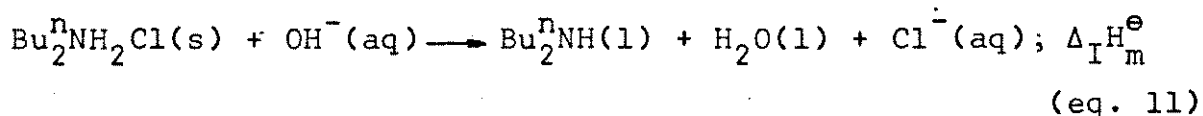
Tabela 19 - Entalpia padrão molar de formação para os quelatos de dietilditioicarbamato em fase sólida.

Quelato	$-\Delta_f H_m^\ominus(s)/\text{kJ.mol}^{-1}$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	$304,5 \pm 7,6$
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	$104,7 \pm 7,6$
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	$161,8 \pm 7,3$
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	$183,6 \pm 7,3$

Para os quelatos de di-n-butilditioicarbamato só conhecemos da literatura $\Delta_f H_m^\ominus | (\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2)(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}}), \text{s}| = -(458,2 \pm 3,6) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (57) e a entalpia padrão molar de formação dos haletos metálicos, tabela 18. Entretanto, não conhecemos a entalpia padrão molar de formação do cloridrato de di-n-butilamina, $\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2\text{Cl}$, em fase sólida, a qual foi determinada por nós.

4.11.1.1. Entalpia Padrão Molar de Formação do Cloridrato de Di-n-butilamina em Fase Sólida

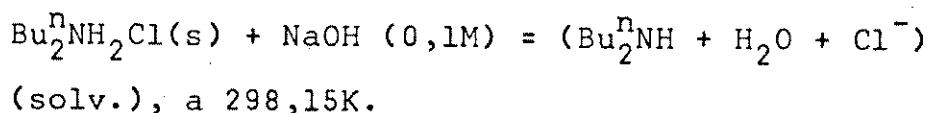
Consideremos a seguinte expressão (58):



onde através da dissolução calorimétrica do cloridrato em 100cm^3 de uma solução de NaOH 0,1M, usando-se a técnica de quebra de ampolas, obtivemos a entalpia padrão molar de dissolução ,

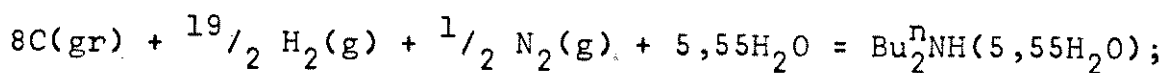
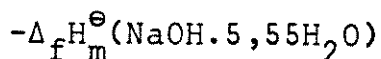
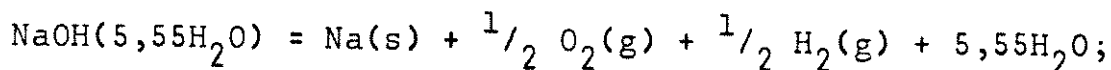
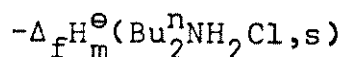
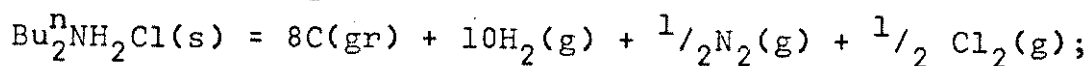
$\Delta_I H_m^\ominus = -(6,99 \pm 0,03) \text{ kJ.mol}^{-1}$. Os dados referentes a este processo de dissolução encontram-se com maiores detalhes na tabela 20.

Tabela 20 - Variação de entalpia do processo:

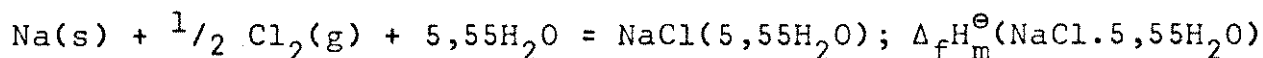
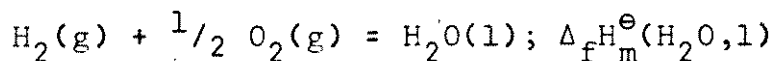


m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
16,28	10,27	-0,68
60,93	38,45	-2,67
69,68	43,97	-3,05
71,01	44,81	-3,15
76,99	48,58	-3,39
79,89	50,41	-3,57
$\Delta_I H_m^\ominus = -(6,99 \pm 0,03) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

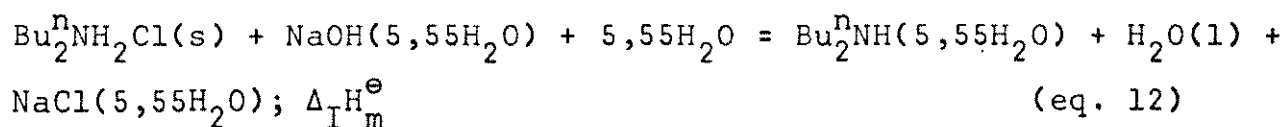
A partir da equação 11, pode-se deduzir a expressão 12 nas devidas condições experimentais (100cm³ de H₂O corresponde a 5,55 moles de H₂O), uma vez que:



$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}.5,55\text{H}_2\text{O})$$



Resolvendo esta sequência de reações obtém-se a expressão 12:



da qual deriva-se a equação 13:

$$\Delta_I H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}.5,55\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{NaCl}.5,55\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2\text{Cl}, \text{s}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{NaOH}.5,55\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{eq. 13})$$

ou seja:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}_2\text{Cl}, \text{s}) = -\Delta_I H_m^\ominus + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}.5,55\text{H}_2\text{O}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{NaCl}.5,55\text{H}_2\text{O}) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{NaOH}.5,55\text{H}_2\text{O}) \quad (\text{eq. 14})$$

Na tabela 21 apresentamos os dados fornecidos pela literatura, referentes às entalpias padrão molar de formação das substâncias necessárias na resolução da equação 14, nas condições experimentais desejadas.

A entalpia padrão molar de diluição, $\Delta_{II} H_m^\ominus$, para a di-n-butilamina, $\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}$, foi determinada através de reações calorimétricas, usando-se amostras de $\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}$ em 100cm^3 de água bidestilada, ou seja $5,55\text{H}_2\text{O}$, a $298,15\text{K}$, baseando-se na quebra de ampolas e os métodos de cálculos já mencionados. Obtendo-se $\Delta_{II} H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NH}, \text{l}) = -(29,86 \pm 0,13) \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, que juntamente com a entalpia padrão molar de formação da di-n-butilamina,

Tabela 21 - Dados auxiliares para a obtenção da entalpia padrão molar de formação do cloridrato de di-n-butilamina.

Composto	$\Delta_f H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.	$\Delta_i H_m^\ominus (5,55\text{H}_2\text{O}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.	$\Delta_f H_m^\ominus (5,55\text{H}_2\text{O}) / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
H ₂ O	-285,83 ± 0,04	(56)	-	-	-	-
NaOH	-426,77	(56)	-42,37	(59)	-469,14	(56)
NaCl	-410,99	(56)	4,25	(59)	-406,74	(56)
Bu ₂ NH	-206,14 ± 0,37	(60)	-	-	-	-

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^n\text{NH}, l) = -(206,14 \pm 0,37) \text{ kJ.mol}^{-1}, \text{ fornece} \quad a$$

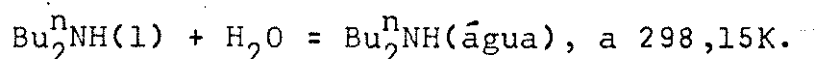
$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^n\text{NH}_2 \cdot 5,55\text{H}_2\text{O}) = -(236,00 \pm 0,39) \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Na tabela 22, apresentamos os dados com maiores de talhes referentes aos efeitos térmicos do processo de diluição da di-n-butilamina em 100cm^3 de água bidestilada.

Com a obtenção dos dados acima, podemos introduzi-los na equação 14 e determinarmos a entalpia padrão molar de formação do cloridrato de di-n-butilamina em fase sólida como sendo:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^n\text{NH}_2\text{Cl}, s) = -(452,44 \pm 0,39) \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Tabela 22 - Variação de entalpia do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
26,85	20,07	-6,08
28,34	21,93	-6,53
31,72	24,54	-7,34
39,91	30,89	-9,15
44,80	34,66	-10,48
47,28	36,58	-10,82
$\Delta_{II} H_m^\ominus = -(29,86 \pm 0,13) \text{ kJ.mol}^{-1}$		

A partir da obtenção deste dado, juntamente com os da dos apresentados na literatura e os valores obtidos de $\Delta_r H_m^\ominus$ na tabela 17, empregando-os na equação 10, pode-se obter as ental

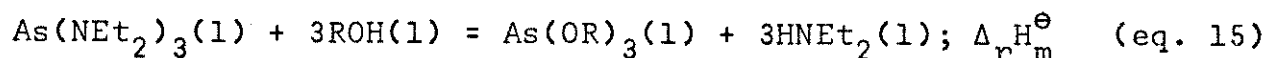
pias padrão molar de formação dos quelatos de di-n-butilditio^ucarbamato em fase sólida, cujos valores são listados na tabela 23.

Tabela 23 - Entalpias padrão molar de formação dos quelatos de di-n-butilditio^ucarbamato em fase sólida.

Quelato	$-\Delta_f H_m^\ominus(s)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	$696,3 \pm 12,2$
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	$439,8 \pm 11,1$
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	$517,0 \pm 11,0$
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	$521,5 \pm 11,2$

4.11.2. Determinação em Fase Líquida para os Alcôxidos

A partir da expressão apresentada abaixo:



Aplicando-se a primeira lei da termodinâmica à equação 15, obtêm-se a equação 16:

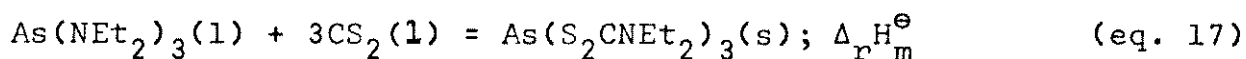
$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{OR})_3, 1] = \Delta_r H_m^\ominus - 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{HNEt}_2, 1) + \Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{NEt}_2)_3, 1] + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{ROH}, 1) \quad (\text{eq. 16})$$

Na literatura encontram-se: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HNEt}_2, 1) = -(103,8 \pm 1,1) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (57), $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}, 1) = -(277,1 \pm 0,2) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (57) e $\Delta_f H_m^\ominus(\text{C}_4\text{H}_9\text{OH}, 1) = -(327,25 \pm 0,54) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (61) e como já determinamos anteriormente as entalpias padrão molar de reação para

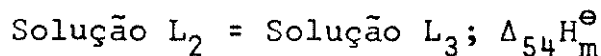
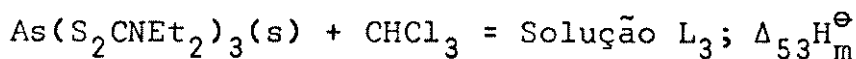
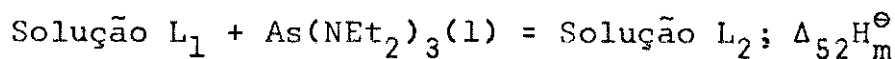
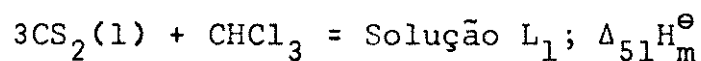
os dois alcóxidos, cujos valores são mostrados na tabela 17. Então, torna-se necessário obtermos a entalpia padrão molar de formação para o composto tris(dietilamido) de As (III) em fase líquida, a qual determinamos a seguir.

4.11.2.1. Entalpia Padrão Molar de Formação do Tris(dietilamido) de Arsênio (III) em Fase Líquida

Objetivando determinar a entalpia padrão molar de formação em fase líquida para $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$, foram efetuadas medidas calorimétricas em solução para a seguinte reação:



Seguindo-se a sequência de reações abaixo:



E ao aplicarmos a lei de Hess à equação 17 obtém-se a seguinte expressão:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_{51} H_m^\ominus + \Delta_{52} H_m^\ominus - \Delta_{53} H_m^\ominus - \Delta_{54} H_m^\ominus \quad (\text{eq. 18})$$

sendo que os valores correspondentes às entalpias padrão molar de diluição referentes a estes processos calorimétricos estão listados na tabela 16. Apresentamos nas tabelas 24, 25 e 26 maiores informações a respeito de cada medida efetuada. Logo, substituindo os valores de $\Delta_i H_m^\ominus$ da tabela 16 na equação 18, deter

mina-se a entalpia padrão molar de reação por meio dos métodos já descritos, como sendo:

$$\Delta_r H_m^\ominus[\text{As}(\text{NEt}_2)_3, \text{l}] = -(192,42 \pm 1,28) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

Logo aplicando-se a lei de Hess à expressão 17, obtêm-se a equação 19:

$$\Delta_r H_m^\ominus = \Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3, \text{s}] - \Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{NEt}_2)_3, \text{l}] - 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{CS}_2, \text{l})$$

ou seja: (eq. 19)

$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{NEt}_2)_3, \text{l}] = -\Delta_r H_m^\ominus + \Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3, \text{s}] - \Delta_f H_m^\ominus(\text{CS}_2, \text{l})$$

(eq. 20)

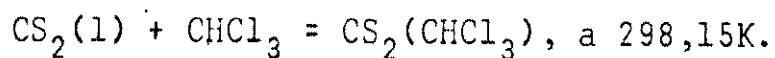
Da literatura conhecemos a $\Delta_f H_m^\ominus(\text{CS}_2, \text{l}) = 89,70 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (56) e como já determinamos anteriormente, a entalpia padrão molar de formação do quelato $\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$, tabela 19, então substituindo estes valores na expressão 20, determina-se a entalpia padrão molar de formação do tris(dietilamido) de As (III) em fase líquida, como sendo:

$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{NEt}_2)_3, \text{l}] = -(181,4 \pm 7,7) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

A partir da obtenção da entalpia padrão molar de formação do $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$ em fase líquida e dos dados já conhecidos, pode-se determinar através da equação 16 as entalpias padrão molar de formação dos alcóxidos em fase líquida, como sendo:

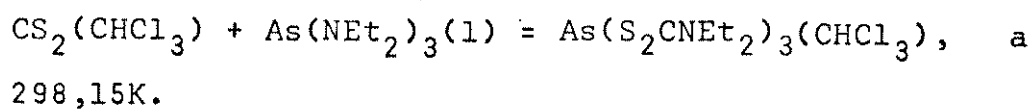
$$\Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3, \text{l}] = -(775,9 \pm 8,3) \text{ e } \Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3, \text{l}] = -(868,0 \pm 8,5) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

Tabela 24 - Variação de entalpia do processo:



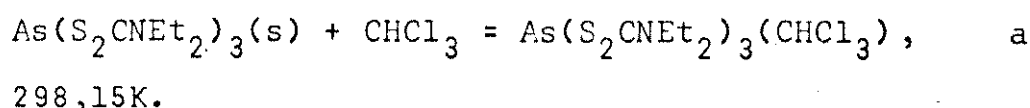
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
28,31	37,18	0,36
28,39	37,29	0,38
33,73	44,30	0,46
38,12	50,06	0,52
46,10	60,55	0,69
$\Delta_{51}H_m^\ominus = (1,06 \pm 0,02) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 25 - Variação de entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
36,13	12,41	-22,38
36,24	12,45	-22,41
43,05	14,79	-26,35
48,66	16,72	-30,19
58,85	20,22	-37,69
104,95	36,06	-66,89
$\Delta_{52}H_m^\ominus = -(183,80 \pm 1,28) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

Tabela 26 - Variação de entalpia do processo:



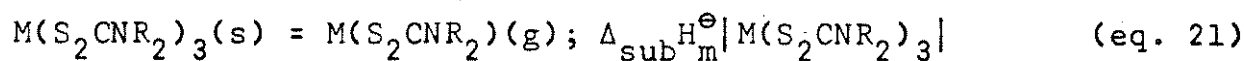
m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
64,48	12,41	1,21
64,68	12,45	1,25
76,83	14,79	1,48
86,84	16,72	1,58
104,03	20,03	1,94
$\Delta_{53}H_m^\ominus = (9,74 \pm 0,10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$		

4.12. Entalpia Padrão Molar de Sublimação dos Quelatos

Para obter a entalpia padrão molar de formação dos quelatos em fase gasosa, é necessário conhecer-se a entalpia padrão molar de sublimação dos referidos compostos.

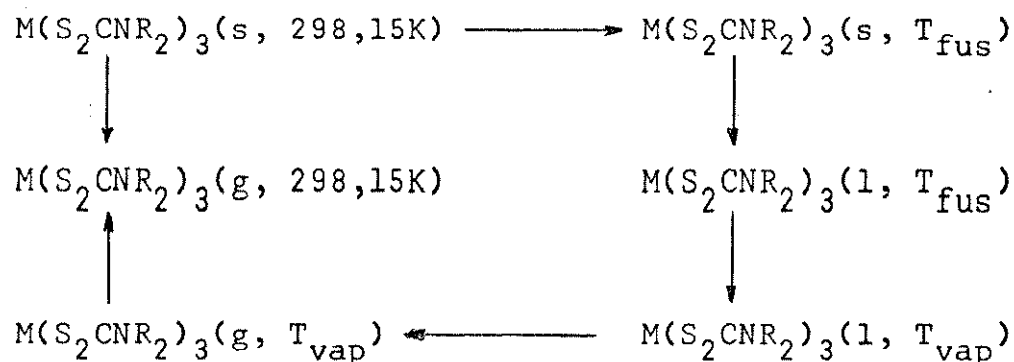
A entalpia padrão molar de sublimação para os quelatos de dietil e di-n-butilditioicarbamato foi obtida a partir de medi_{das} calorimétricas diferenciais exploratórias e métodos estimati_{vos}.

Na transição genérica de um quelato podemos ter uma va_{riação} de entalpia que pode ser representada pela seguinte ex_{pressão}:



cuja expressão deriva-se do ciclo termoquímico VII, o qual ilustra a maneira de obtenção da $\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus$.

Ciclo VII.



Deste ciclo deduz-se a seguinte expressão:

$$\begin{aligned}
 \Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus[M(S_2CNR_2)_3, 298K] &= \int_{298K}^{T_{\text{fus}}} C_P^\ominus(s) dT + \Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus(T_{\text{fus}}, K) + \\
 &+ \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_P^\ominus(l) dT + \Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus(T_{\text{vap}}, K) + \int_{T_{\text{vap}}}^{298} C_P^\ominus(g) dT \quad (\text{eq. 22})
 \end{aligned}$$

A seguir mostraremos os métodos de obtenção usados na determinação dos valores correspondentes aos parâmetros termodinâmicos necessários na resolução da equação 22 para se determinar $\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus$ dos quelatos.

4.12.1. Entalpia Padrão Molar de Fusão dos Quelatos

As determinações das entalpias padrão molar de fusão para os quelatos foram feitas através de medidas calorimétricas diferenciais exploratórias. Esta técnica oferece certas vantagens, como sendo: o uso de pequenas quantidades da amostra e a

rapidez na obtenção das medidas são aspectos importantes, inclusive pelo fato da medida ser rápida, os efeitos de decomposição térmica são bastante reduzidos (62).

Os valores obtidos são proporcionais às áreas dos picos para cada uma das transformações energéticas. O registro de cada curva resultante da transição energética apresenta no eixo das abscissas a temperatura e no eixo das ordenadas a variação de entalpia com o tempo (dH/dt).

Desta maneira qualquer que seja a variação de entalpia que ocorra durante qualquer transição (t) é dada pela expressão abaixo (63):

$$\Delta_t H_m^\ominus = K \frac{R \times A}{W \times S} \quad (\text{eq. 23})$$

onde $\Delta_t H_m^\ominus$ = variação de entalpia padrão molar de transição

K = constante de calibração do aparelho

R = potência elétrica usada (mcal/s)

A = área sob o pico da transição (cm^2)

W = massa da amostra (mg)

S = velocidade do papel de registro (mm/min)

Existe dois métodos de obtenção da entalpia padrão molar de fusão, que são:

a) Procura-se determinar o valor da constante de calibração (K) do aparelho fazendo-se diversas medidas calorimétricas para uma amostra do padrão (p), cujo valor da entalpia de transição é calculado pela equação seguinte:

$$K = \Delta_t H_m^\ominus(p) \times \frac{W \times S}{R \times A} \quad (\text{eq. 24})$$

b) Faz-se uma medida para uma amostra do padrão (p) e

depois para uma amostra da substância em estudo, e compara-se a variação das entalpias obtidas através da equação 23, obtendo-se a seguinte expressão:

$$\Delta_t H_m^\ominus(\text{am}) = \Delta_t H_m^\ominus(\text{p}) \times \frac{W_{(\text{p})} \times A_{(\text{am})} \times R_{(\text{am})} \times S_{(\text{p})}}{W_{(\text{am})} \times A_{(\text{p})} \times R_{(\text{p})} \times S_{(\text{am})}} \quad (\text{eq. 25})$$

Neste trabalho escolhemos o método (b) e o padrão utilizado foi uma amostra de índio metálico com massa de 4,531 mg, o qual apresenta $\Delta_t H_m^\ominus = 6,79$ cal/g bem defendida (63).

Os valores das entalpias padrão molar de fusão para os quelatos foram determinados a partir de cinco medidas, sendo o valor final obtido através da média entre essas medidas e determinando-se os desvios padrões das médias.

Na tabela 27 apresentaremos os valores obtidos para as $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus$ dos quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato, como também as suas temperaturas de fusão e vaporização.

Apresentamos nas figuras 28 e 29 as curvas obtidas na fusão do índio metálico e do quelato tris(di-n-butilditiotiocarbamato) de antimônio (III).

No apêndice B mostramos os dados referentes a estas medidas com maiores detalhes nas tabelas de 1 a 8.

4.12.2. Entalpia Padrão Molar de Vaporização dos Quelatos

Estudos experimentais demonstraram que os quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato sofrem decomposição com o acrêscimo da temperatura, não podendo portanto serem determinadas as suas entalpias padrão molar de vaporização, $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$. Entretanto, este parâmetro foi estimado através de equações empíricas, a

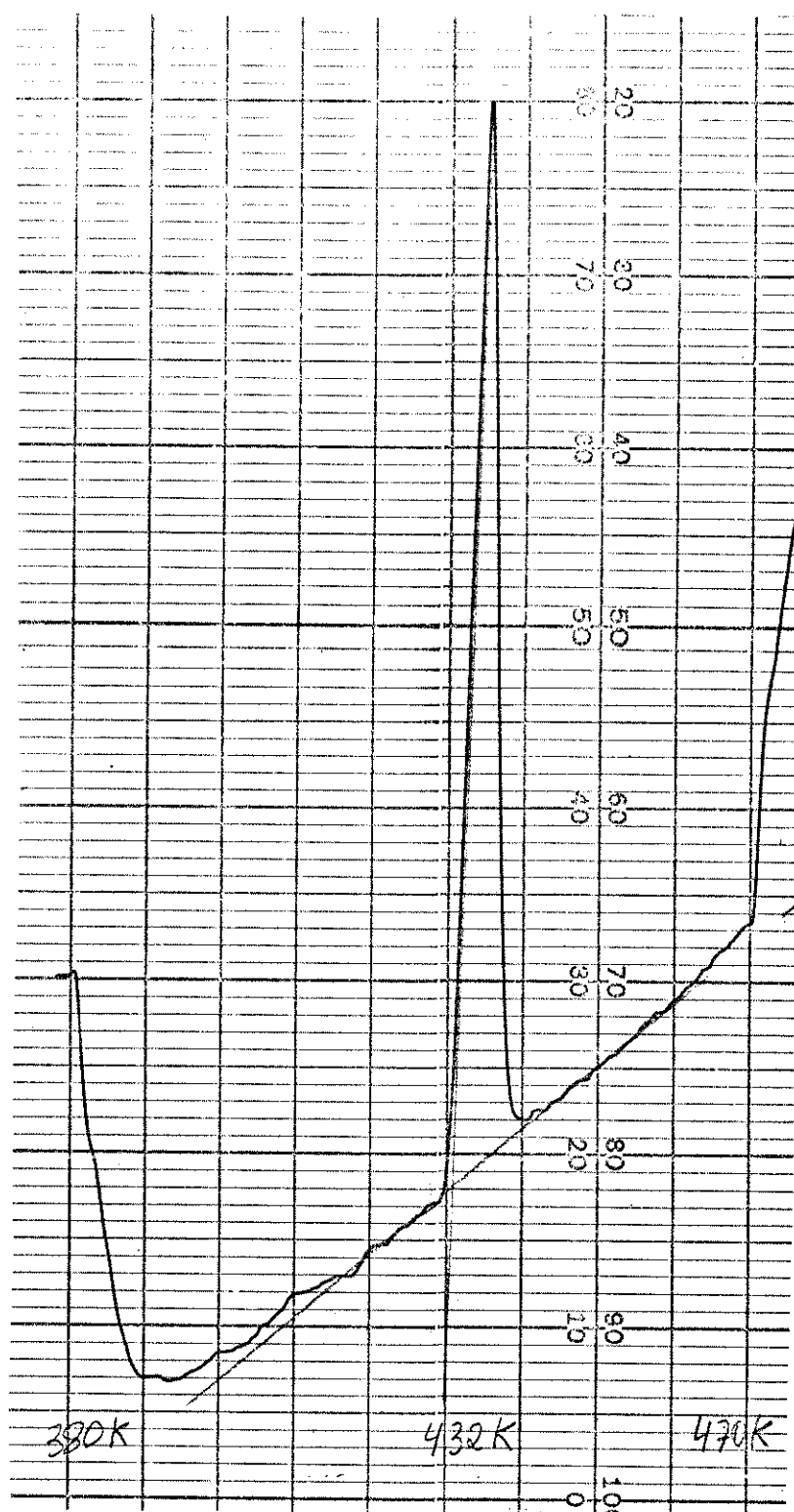
$\frac{dH}{dt} \text{ (cal/s)}$

 T/K

Figura 28 - Curva de transição referente à fusão do índio metálico. Nas seguintes condições de operação:

$W = 4,531 \text{ mg}$; $A = 0,538 \text{ cm}^2$; $R = 10 \text{ mcal/s}$; $S = 40 \text{ mm/min}$ e $TA = 40 \text{ K/min}$.

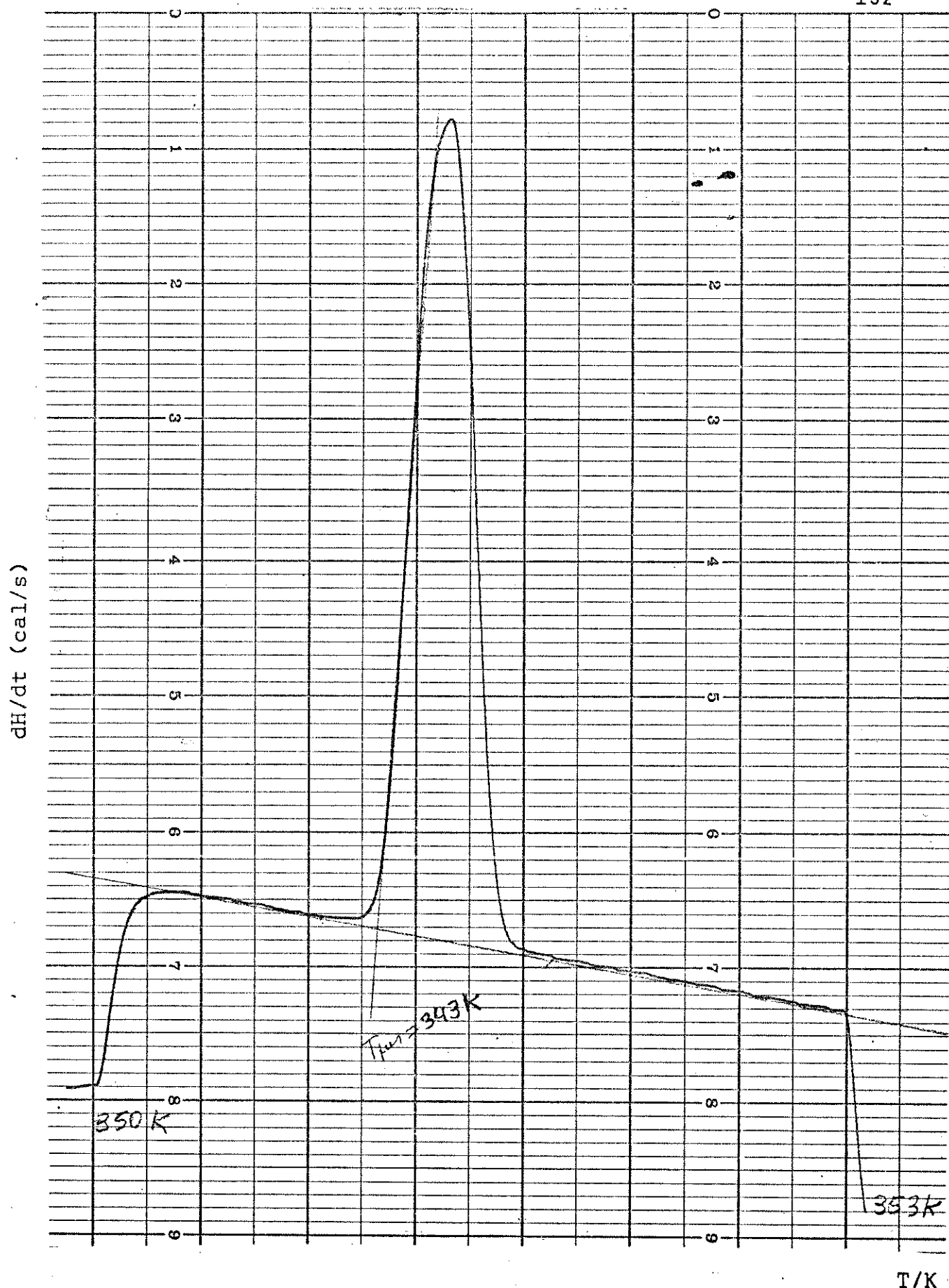


Figura 29 - Curva de transição para fusão do $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2)_3$. Nas seguintes condições de operação:

$W = 4,40 \text{ mg}$; $A = 2,035 \text{ cm}^2$; $R = 5 \text{ mcal/s}$; $S = 40 \text{ mm/min}$ e $TA = 10 \text{ K/min}$.

Tabela 27 - Entalpias padrão molar de fusão para os quelatos e suas temperaturas de fusão e vaporização.

Quelato	T_{fus}/K	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	T_{vap}/K
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	404	$39,67 \pm 1,15$	503
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	416	$34,10 \pm 1,00$	539
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	411	$31,45 \pm 1,31$	580
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	467	$33,49 \pm 1,40$	612
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	374	$35,60 \pm 1,01$	515
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	397	$30,95 \pm 0,84$	512
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	343	$37,24 \pm 0,66$	502
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	367	$31,80 \pm 1,52$	516

partir da estimativa da temperatura de vaporização realizada em curvas obtidas no calorímetro diferencial exploratório. As temperaturas de vaporização dos quelatos foram determinadas aquecendo-se as substâncias após a temperatura de fusão até ocorrer o processo de pseudo-vaporização, mostrado na figura 30. O resultado final é a média das temperaturas observadas, cujos valores estão apresentados na tabela 27.

Para se estimar o valor da entalpia padrão molar de vaporização dos referidos quelatos, usamos os três métodos descritos abaixo:

a) Método de Giacalone (64):

$$\Delta_v H(T_v) = \frac{2,303 \times R \times T_v \times T_c \times \log P_c}{T_c - T_v} \quad (\text{eq. 26})$$

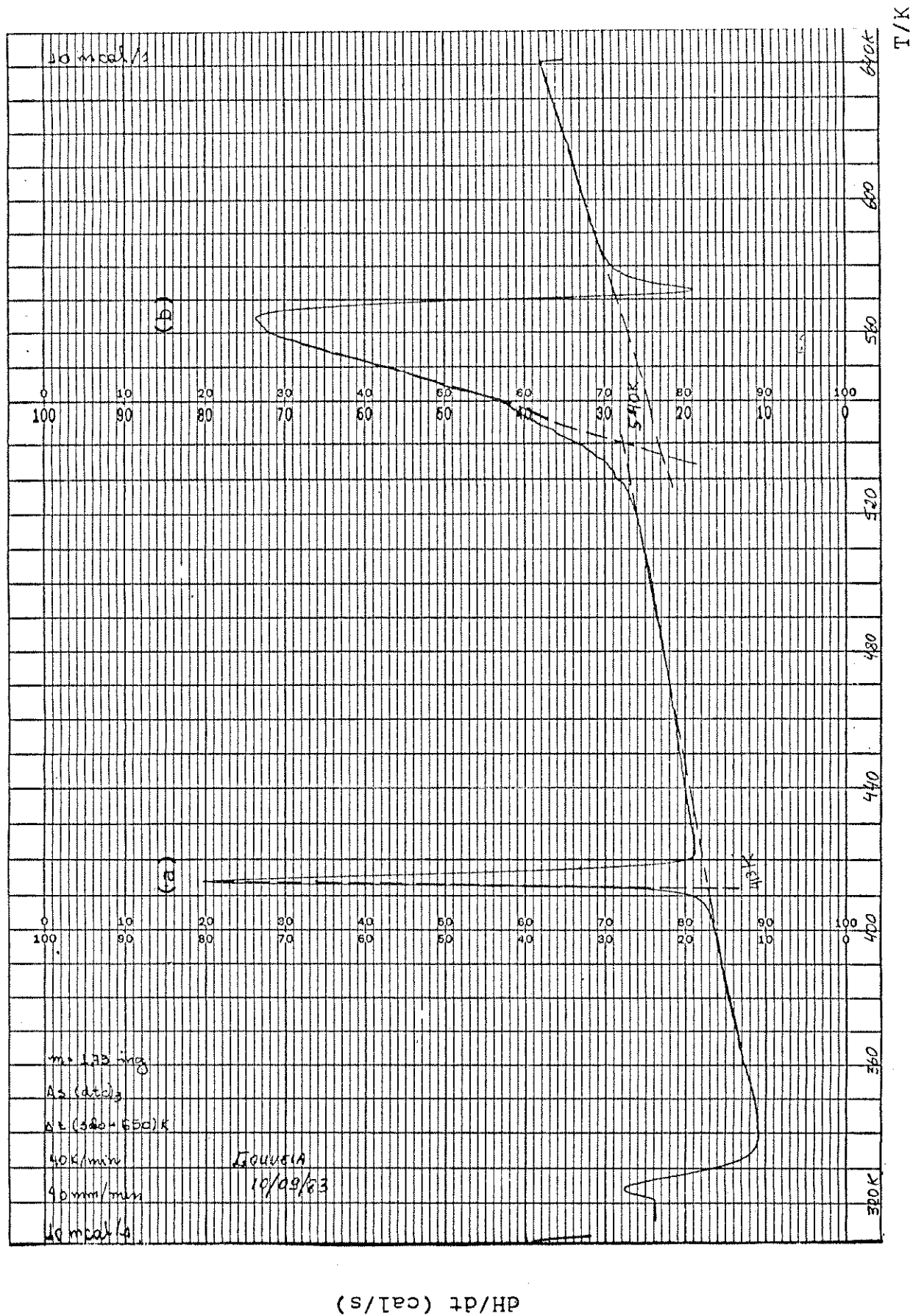


Figura 30 - Termograma apresentando (a) processo de fusão e (b) processo de pseudo-vaporização, onde através do qual obtivemos a temperatura de vaporização para $\text{As}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$ como sendo 539K.

onde: R = constante universal dos gases ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T_v = temperatura de vaporização

T_c = temperatura crítica

P_c = pressão crítica

Para resolução desta equação é necessário conhecer-se os valores das constantes críticas T_c e P_c , as quais foram estimadas segundo os métodos de Guldberg e Riedel, respectivamente. E usando-se as contribuições de grupos de Lydersen (64).

a.1.) Cálculo da temperatura crítica de acordo com a regra de Guldberg, tem-se que:

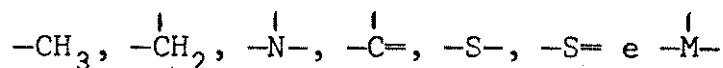
$$\theta = \frac{T_v}{T_c} \quad (\text{eq. 27})$$

Para que θ seja aplicado a diversos tipos de compostos, é necessário usar-se as contribuições de grupo de Lydersen, uma vez que:

$$\theta = 0,567 + \Sigma\Delta T - (\Sigma\Delta T)^2 \quad (\text{eq. 28})$$

onde $\Sigma\Delta T$ = somatório das contribuições de grupos para temperatura crítica.

E como os quelatos apresentam os seguintes tipos de grupos:



Logo, para os quelatos de dietilditioicarbamato, têm-se:

$$\Sigma\Delta T = 3|2(-\text{CH}_3) + 2(-\overset{|}{\text{CH}}_2) + (-\overset{|}{\text{N}}-) + (-\overset{|}{\text{C}}=) + (-\text{S}-) + (-\text{S}=)| + -\overset{|}{\text{M}}- \quad (\text{eq. 29})$$

E para os quelatos de di-n-butilditioicarbamato, têm-se:

$$\Sigma\Delta T = 3|2(-\text{CH}_3) + 6(-\overset{|}{\text{CH}}_2) + (-\overset{|}{\text{N}}-) + (-\overset{|}{\text{C}}=) + (-\text{S}-) + (-\text{S}=)| + -\overset{|}{\text{M}}-$$

a.2.) Cálculo da pressão crítica:

Pelo método de Riedel, tem-se que:

$$P_c = \frac{M}{(\Sigma \Delta_p + 0,34)^2} \quad (\text{eq. 31})$$

onde: M = massa molecular do quelato

$\Sigma \Delta_p$ = somatório das contribuições de grupos para a pressão crítica.

Conforme o procedimento descrito no cálculo da temperatura crítica, tem-se:

- Para os quelatos de dietilditioicarbamato, têm-se:

$$\Sigma \Delta_p = 3 \left| 2(-\text{CH}_3) + 2(-\overset{|}{\text{CH}_2}) + (-\overset{|}{\text{N}}-) + (-\overset{|}{\text{C}}=) + (-\text{S}-) + (-\text{S}=) \right| + -\overset{|}{\text{M}}- \quad (\text{eq. 32})$$

- Para os quelatos de di-n-butilditioicarbamato, têm-se:

$$\Sigma \Delta_p = 3 \left| 2(-\text{CH}_3) + 6(-\overset{|}{\text{CH}_2}) + (-\overset{|}{\text{N}}-) + (-\overset{|}{\text{C}}=) + (-\text{S}-) + (-\text{S}=) \right| + -\overset{|}{\text{M}}- \quad (\text{eq. 33})$$

Os valores obtidos de $\Sigma \Delta_p$ para ambas as séries de quelatos são apresentados na tabela 29.

Entretanto, substituindo os valores obtidos de $\Sigma \Delta_p$ na equação 31, juntamente com as massas moleculares dos referidos quelatos, as quais apresentamos na tabela 30, torna-se possível obter as pressões críticas para os quelatos de dietil e di-n-butilditioicarbamato, cujos valores estão listados na tabela 30.

A contribuição do grupo metálico ($-\overset{|}{\text{M}}-$), onde M = P, As, Sb e Bi, foi admitida como equivalente à contribuição conferida ao átomo de silício, que é igual a 0,54.

Agora torna-se possível obtermos as entalpias padrão molar de vaporização através do método de Giacalone, substituindo

Tabela 29 - Contribuição dos grupos de Lydersen para cálculo da pressão crítica dos quelatos.

Grupo	$M(S_2CNEt_2)_3$		$M(S_2CNBu_2^n)_3$	
	n	Δp	n	Δp
$-CH_3$	6	1,362	6	1,362
$-CH_2$	6	1,362	18	4,086
$-N-$	3	0,51	3	0,510
$-C=$	3	0,594	3	0,594
$-S-$	3	0,81	3	0,810
$-S=$	3	0,72	3	0,720
$-M-$	1	0,54	1	0,540
		$\Sigma \Delta p = 5,898$	$\Sigma \Delta p = 8,620$	

n = número de grupos

do-se os valores de T_c, P_c, T_{vap} e R na equação 26, para cada caso. Os valores de Δ_{vap}H_m^o estão apresentados na tabela 32.

Segundo a regra de Trouton para muitas substâncias, a entropia de vaporização no ponto normal de ebulição tem aproximadamente o mesmo valor, ou seja:

$$\Delta_{vap}S \approx 92 \text{ J.grau}^{-1} \text{ mol}^{-1} \tag{eq. 34}$$

Para as substâncias que obedecem esta regra, têm-se: Δ_{vap}H (cal/mol) ≈ 92 T_{vap}, que é útil para se ter uma boa indicação da entalpia de vaporização de um líquido a partir do conhecimento do seu ponto de ebulição (65). O que é equivalente dizer que a entropia de vaporização (ΔS) é aproximadamente a mesma pa

Tabela 30 - Massas moleculares, temperaturas e pressões críticas dos quelatos.

Quelato	T_c/K	M/g	P_c/atm
$P(S_2CNEt_2)_3$	659,54	475,48	8,02
$As(S_2CNEt_2)_3$	676,00	519,76	8,56
$Sb(S_2CNEt_2)_3$	725,91	566,26	9,15
$Bi(S_2CNEt_2)_3$	765,96	653,48	10,23
$P(S_2CNBu_2^n)_3$	639,00	643,60	12,22
$As(S_2CNBu_2^n)_3$	635,23	687,55	13,36
$Sb(S_2CNBu_2^n)_3$	622,83	734,39	14,55
$Bi(S_2CNBu_2^n)_3$	640,20	821,61	16,79

ra todos os casos em que essa regra for válida.

Aplicando-se a regra de Trouton para os quelatos, tem-se:

$$\Delta S = \frac{\Delta_{vap}H}{T_{vap}} \approx 92 \text{ J.grau}^{-1} \text{ mol}^{-1} \quad (\text{eq. 35})$$

Os resultados obtidos para a variação da entropia de vaporização através da equação 35, estão apresentados na tabela 32.

b) Método de Riedel-Planck-Miller (64)

Para cálculo da entalpia de vaporização, usou-se a equação de Riedel-Planck-Miller, mostrada abaixo:

$$\Delta_{vap}H(T_{vap}) = 2,303 \times G \times R \times T_c \times \Delta Z_v \left[1 + T_{vr}^2 + k'(1 + 2T_{vr}) \right] \quad (\text{eq. 36})$$

$$\text{onde: } G = 0,2471 + 0,1965 \times a \quad (\text{eq. 37})$$

$$\Delta Z_v = 1 - \frac{0,97}{P_c \times T_{vr}} \quad (\text{eq. 38})$$

$$k' = \frac{a}{2,303 \times G} - (1 + T_{vr}) \quad (\text{eq. 39})$$

$$a = \frac{T_{vr} \times \ln P_c}{1 - T_{vr}} \quad (\text{eq. 40})$$

$$T_{vr} = \frac{T_{vap}}{T_c} \quad (\text{eq. 41})$$

sendo que: G , ΔZ_v , a , k' = constantes

R = constante universal dos gases ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

T_c = temperatura crítica (K)

P_c = pressão crítica (atm)

T_{vr} = temperatura reduzida na temperatura de vaporização

T_{vap} = temperatura de vaporização (K)

Os valores obtidos através da resolução das equações 37, 38, 39, 40 e 41 estão apresentados na tabela 31, os quais sendo introduzidos na equação 36, permitem determinar-se a entalpia padrão molar de vaporização para os quelatos de dietil e di-n-butilditiocarbamato, cujos valores estão listados na tabela 32, juntamente com as respectivas constantes de Trouton.

c) Método de Watson (66)

Por este método usamos a equação de Watson, na qual a relação entre a entalpia de vaporização e a temperatura de vaporização é dada pela seguinte expressão:

$$\Delta_{\text{vap}} H(T_{\text{vap}}) = 0,95 \times R \times B \left(\frac{T_{\text{vap}}^2}{T_{\text{vap}}^{-43}} \right) \quad (\text{eq. 42})$$

onde: 0,95 = valor médio do fator de compressibilidade

T_{vap} = temperatura de vaporização

R = constante universal dos gases ($8,31 \text{ J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

$$B = \frac{\ln(P_c/P)}{\frac{1}{T_{\text{vap}}^{-43}} - \frac{1}{T_c^{-43}}} \quad (\text{eq. 43})$$

P_c = pressão crítica (atm)

P = pressão atmosférica (1 atm)

T_c = temperatura crítica

Como os valores de P_c , T_{vap} e T_c já foram determinados anteriormente para cada quelato, então substituindo-se estes valores na equação 43, podemos calcular os valores de B para cada caso. Os resultados obtidos estão apresentados na tabela 31.

No entanto, a partir dos dados obtidos, resolvendo-se a equação 42 obtém-se a entalpia de vaporização para todos os quelatos, cujos valores estão na tabela 32, juntamente com as constantes de Trouton.

Ao analisarmos a tabela 32, notamos que os três métodos empregados na determinação da entalpia de vaporização apresentam valores com uma certa conformidade. E observa-se também uma certa variação no valor da constante de Trouton, tal fato, podemos atribuir à complexidade das moléculas dos compostos em questão, já que esta regra apresenta limitações.

Tabela 31 - Dados para cálculo de entalpia de vaporização pelo método de Riedel-Planck-Miller e os valores de B usados no método de Watson.

Quelato	T _{vr}	a	G	Z _v	k'	B
P(S ₂ CNEt ₂) ₃	0,763	8,058	1,835	0,896	0,149	4534,42
As(S ₂ CNEt ₂) ₃	0,799	10,300	2,270	0,911	0,172	5991,30
Sb(S ₂ CNEt ₂) ₃	0,799	10,644	2,338	0,917	0,195	6726,13
Bi(S ₂ CNEt ₂) ₃	0,799	10,708	2,351	0,927	0,179	7546,82
P(S ₂ CNBu ₂ ⁿ) ₃	0,806	8,649	1,947	0,854	0,122	4721,09
As(S ₂ CNBu ₂ ⁿ) ₃	0,806	8,917	1,999	0,859	0,131	4841,04
Sb(S ₂ CNBu ₂ ⁿ) ₃	0,806	9,197	2,054	0,868	0,138	4872,77
Bi(S ₂ CNBu ₂ ⁿ) ₃	0,806	9,661	2,145	0,882	0,149	5290,10

Tabela 32 - Entalpias padrão molar de vaporização dos quelatos de dietil e di-n-butilditiocarbamato.

Quelato	$\Delta_{\text{vap}}^{\text{H}^\ominus \text{a}}$	$\Delta_{\text{vap}}^{\text{S}}$	$\Delta_{\text{vap}}^{\text{H}^\ominus \text{b}}$	$\Delta_{\text{vap}}^{\text{S}}$	$\Delta_{\text{vap}}^{\text{H}^\ominus \text{c}}$	$\Delta_{\text{vap}}^{\text{S}}$	$\Delta_{\text{vap}}^{\text{H}^\ominus}$	$\Delta_{\text{vap}}^{\text{S}}$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	44,09	88	40,54	84	42,48	84	$42,48 \pm 1,79$	84
$\text{As}(\text{DTC-Et}_2)_3$	57,80	105	55,58	100	55,81	105	$56,40 \pm 3,02$	105
$\text{Sb}(\text{DTC-Et}_2)_3$	64,22	109	63,88	109	61,91	105	$63,34 \pm 1,24$	109
$\text{Bi}(\text{DTC-Et}_2)_3$	71,39	121	67,18	109	68,92	113	$69,16 \pm 2,11$	113
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}})_3$	45,92	88	40,01	79	44,36	88	$43,43 \pm 3,06$	84
$\text{As}(\text{DTC-Bu}_2^{\text{n}})_3$	47,09	92	41,57	79	41,72	79	$43,46 \pm 3,14$	84
$\text{Sb}(\text{DTC-Bu}_2^{\text{n}})_3$	47,61	92	42,70	84	42,07	84	$44,13 \pm 3,03$	88
$\text{Bi}(\text{DTC-Bu}_2^{\text{n}})_3$	51,40	96	47,24	92	49,70	96	$49,45 \pm 2,09$	96

a = Método de Giacalone, b = Método de Riedel-Planck-Miller, c = Método de Watson, $\Delta_{\text{vap}}^{\text{S}}$ = Constante de Trouton ($\text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$).

4.12.3. Capacidades Caloríficas Padrão dos Quelatos em Fase Sólida e Líquida

Para cálculo das capacidades caloríficas padrão em fase sólida e líquida dos quelatos de dietil e di-n-butilditiocarbamato, utilizou-se o método de O'Neill (67), pelo qual obtém-se como resultado das medidas efetuadas, curvas semelhantes às ilustradas na figura 31.

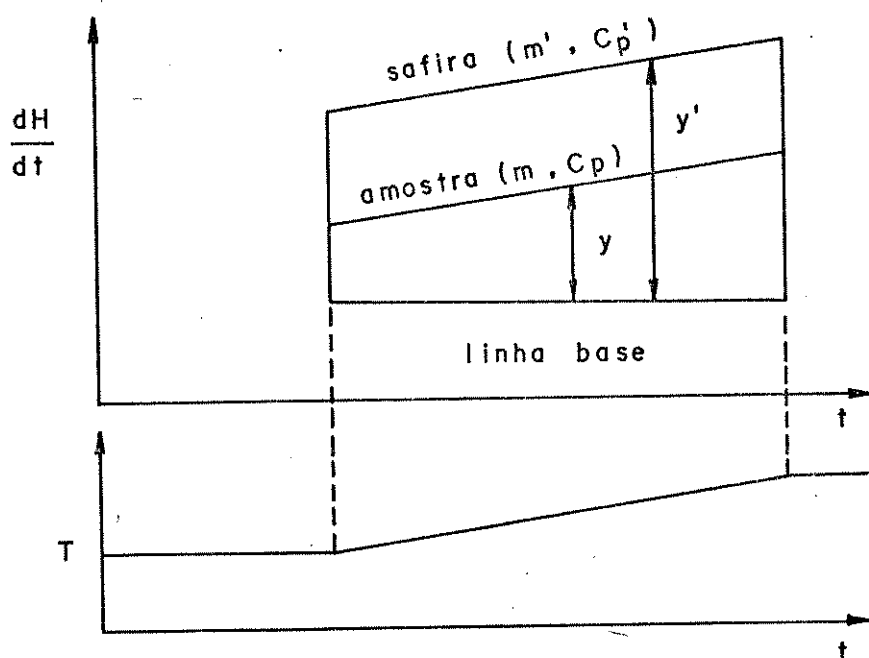


Figura 31 - Esquema representativo para cálculo de $C_p^\ominus$ pelo método de O'Neill.

Em uma determinada temperatura T, mostrada na figura 31, aplicam-se as seguintes equações:

$$K_y = mC_p \frac{dT}{dt} \quad \text{e} \quad (\text{eq. 42})$$

$$K_{y'} = m' C'_p \frac{dT}{dT} \quad (\text{eq. 43})$$

onde: K = fator de calibração do aparelho

y e y' = deslocamentos térmicos observados para a amostra e a safira, respectivamente.

m e m' = massa da amostra e da safira, respectivamente.

C_p e C'_p = capacidade calorífica da amostra e da safira, respectivamente.

dT/dt = taxa de aquecimento.

Ao dividirmos a equação 42 pela equação 43 e ao arranjarmos seus termos resulta:

$$C_p(\text{amostra}) = \frac{m'(\text{safira}) \times y(\text{amostra})}{m(\text{amostra}) \times y'(\text{safira})} \times C'_p(\text{safira}) \quad (\text{eq. 44})$$

Os deslocamentos térmicos referentes à amostra e a safira (y e y') foram obtidos fazendo-se a subtração entre estes deslocamentos e o deslocamento da determinação em branco (68).

Nas figuras 32 e 33 apresentamos as curvas referentes às capacidades caloríficas obtidas para o branco, a safira e para uma amostra de 4,40 mg de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ em fase sólida e líquida, respectivamente.

Para cada quelato efetuamos de três a cinco medidas, tanto em fase sólida como em fase líquida, sendo o resultado final a média entre estas medidas.

Na tabela 33, encontram-se os valores das capacidades caloríficas médias padrão dos quelatos, os intervalos de tempera

tura em que foram efetuados os experimentos e as temperaturas que foram usadas nos cálculos. No apêndice C, nas tabelas de 1 a 16, apresentamos os resultados experimentais de um modo mais detalhado.

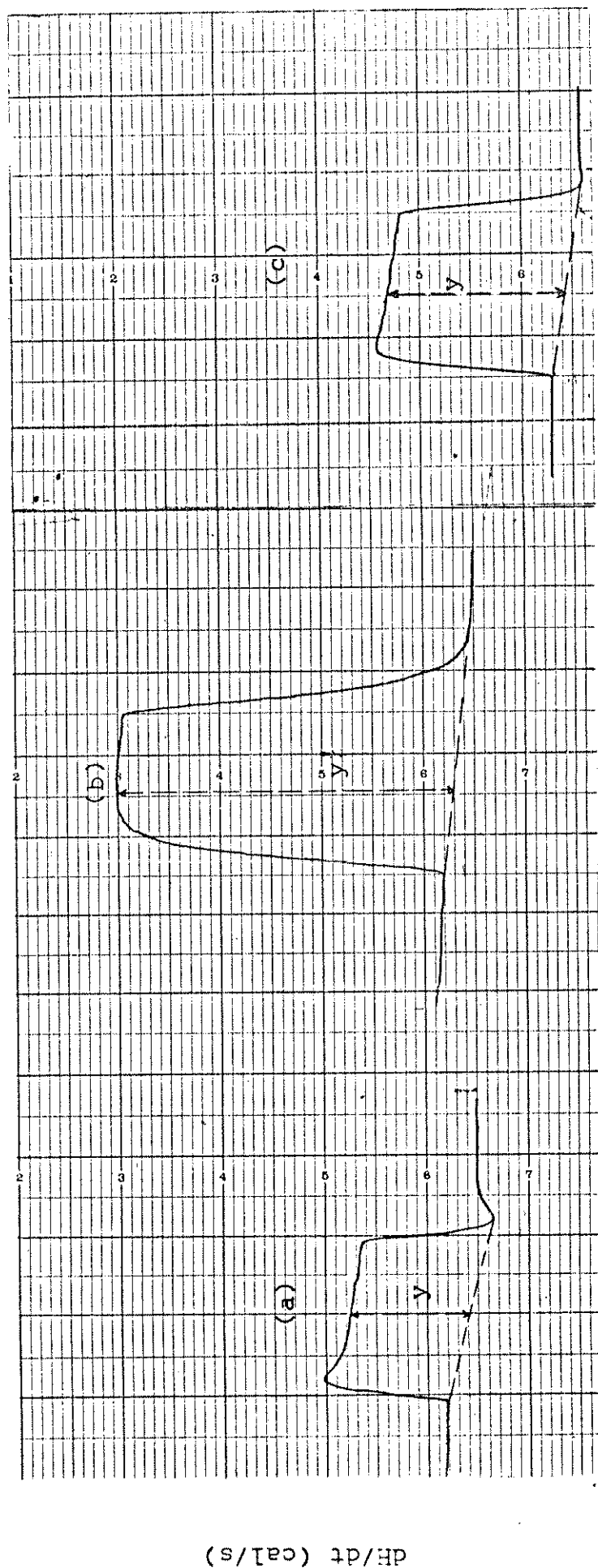
O valor correspondente à capacidade calorífica padrão da safira (C_p^θ), encontra-se tabelado na literatura, onde para cada temperatura corresponde um valor de capacidade calorífica, cujos valores foram obtidos por Furukawa e colaboradores (68).

Ao analisarmos a tabela 33, verificamos que os valores de C_p^θ para os quelatos de dietilditioicarbamato apresentam valores menores que os correspondentes quelatos de di-n-butilditioicarbamato. Isto corrobora os resultados esperados, pois o ligante dietilditioicarbamato apresenta um número de graus de liberdade vibracionais inferior ao di-n-butilditioicarbamato (66).

4.12.4. Capacidades Caloríficas Padrão dos Quelatos em Fase Gasosa

Visto a impossibilidade de se determinar experimentalmente as capacidades caloríficas dos quelatos em fase gasosa, estimamos seus valores pelo método de Dobratz (66). Este método de cálculo considera que a substância comporta-se como um gás ideal e é válido numa faixa de temperatura entre 250 a 1500 K, baseia-se em dados espectroscópicos e de termodinâmica estatística. Usando-se para isso as frequências de vibrações generalizadas para os modos de estiramento (ν) e deformação (δ) de cada ligação existente na molécula.

O método de Dobratz utiliza uma equação genérica para



T/K

Figura 32 - Determinação de C_p^θ em fase sólida na faixa de temperatura de 330 a 340K.

(a) branco, $y = 2,70$ cm (b) safira (30,73 mg), $y' = 7,80$ cm e (c) $Sb(S_2CNBu_2)_3$ (4,40 mg), $y = 3,90$ cm.

Condições de operação: $R = 5$ mcal/s, $TA = 10$ K/min e $S = 40$ mm/min.

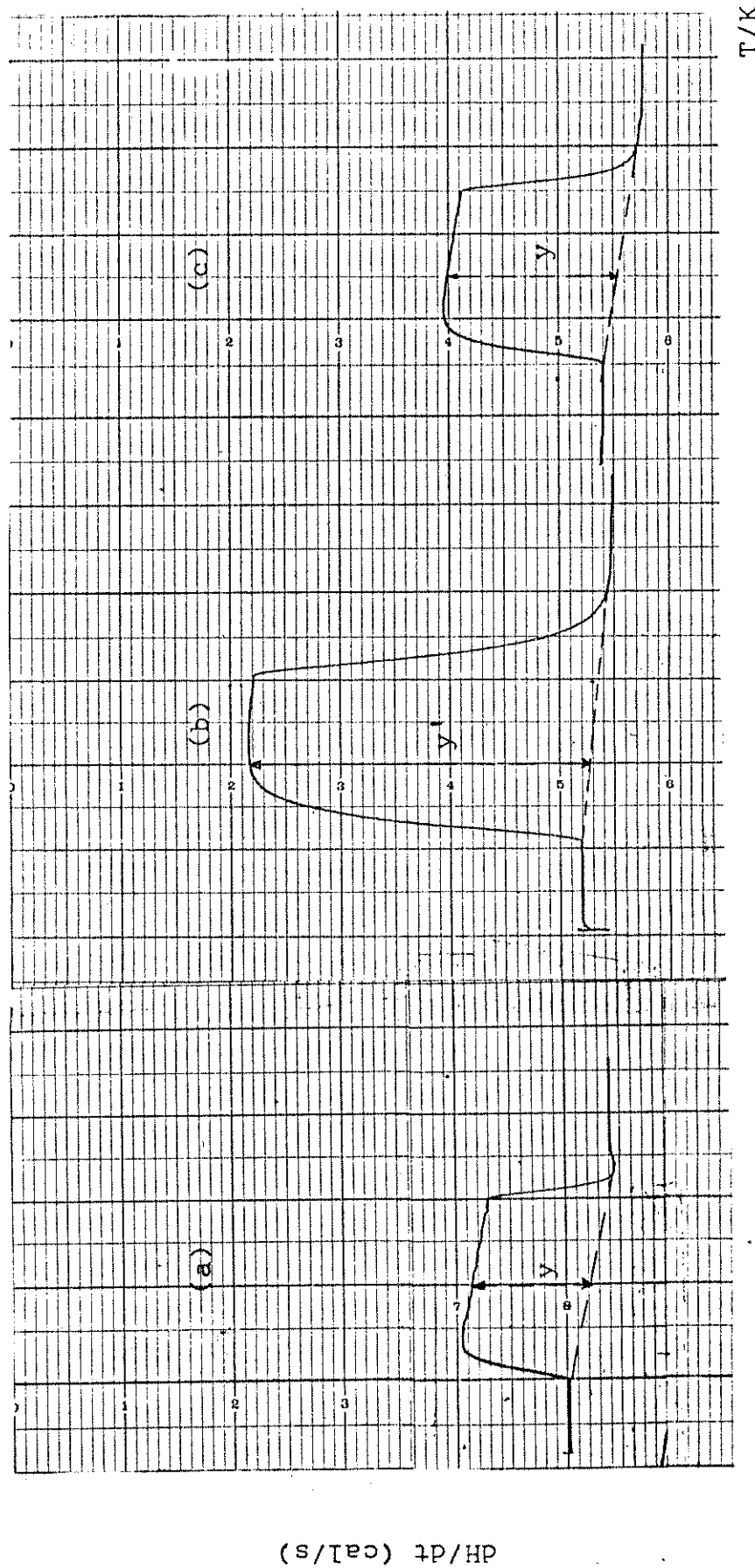


Figura 33 - Determinação de C_p^θ em fase líquida na faixa de temperatura de 355 a 365K.

(a) branco, $y = 2,90$ (b) safira (30,73 mg), $y' = 8,25$ cm e (c)

$Sb(S_2CNBu_2^n)_3$ (4,40 mg), $y = 4,35$ cm.

Condições de operação: $R = 5$ mcal/s, $TA = 10$ K/min e $S = 40$ mm/min.

relacionar C_p^θ em função da temperatura absoluta, na seguinte forma:

$$C_p^\theta = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (\text{eq. 45})$$

onde as constantes a_i , b_i e c_i são determinadas através das frequências generalizadas de vibração com base na seguinte equação:

$$C_p^\theta = 4R + \frac{aR}{2} + \sum q_i C_{v_i} + \left(\frac{3n - 6 - a - \sum q_i}{\sum q_i} \right) \sum q_i C_{\delta_i} \quad (\text{eq. 46})$$

sendo: R = constante universal dos gases ($1,987 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$)

a = número de ligações carbono-carbono, ou similares, que permitam rotação livre.

q_i = número de um dado tipo de ligação química

n = número total de átomos na molécula

C_{v_i} e C_{δ_i} = contribuições vibracionais generalizadas das funções de Einstein para os modos de estiramentos e deformações, respectivamente.

Os quelatos de dietilditioicarbamato apresentam: $n = 55$, $a = 12$, $\sum q_i = 57$ e assim têm-se:

$$\left(\frac{3n - 6 - a - \sum q_i}{\sum q_i} \right) = \phi = 1,579$$

Enquanto que os quelatos de di-n-butilditioicarbamato apresentam: $n = 91$, $a = 24$, $\sum q_i = 93$

$$\text{obtendo-se: } \left(\frac{3n - 6 - a - \sum q_i}{\sum q_i} \right) = \phi = 1,612$$

Para o cálculo das contribuições de estiramento e de deformação usou-se os valores teóricos das constantes a_i , b_i e c_i para cada tipo de ligação, compiladas por Janz (66), construindo-se então as tabelas 34 e 35 para os quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato, respectivamente.

Somando-se os termos $\sum q_i C_v$ e $\phi \sum q_i C_\delta$, apresentados na tabela 34 referente às colunas a_i , b_i e c_i e usando-se as equações 45 e 46, para o caso dos quelatos de dietilditiotiocarbamato obtêm-se:

$$C_p^\ominus |M(S_2CNEt_2)_3, g| = 4R + \frac{12R}{2} - 35,244 + 450,713 \times 10^{-3} T - 211,168 \times 10^{-6} T^2 \quad (\text{eq. 47})$$

Como $R = 1,987 \text{ cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$, logo têm-se:

$$C_p^\ominus |M(S_2CNEt_2)_3, g| = 15,374 + 450,713 \times 10^{-3} T - 211,168 \times 10^{-6} T^2 (\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (\text{eq. 48})$$

Em unidades S.I. ($\text{kJ.mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$), temos a equação 48 na seguinte forma:

$$C_p^\ominus |M(S_2CNEt_2)_3, g| = -6,430 \times 10^{-2} + 1,886 \times 10^{-3} T - 8,835 \times 10^{-7} T^2 (\text{kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (\text{eq. 49})$$

Aplicando-se o mesmo raciocínio com os dados da tabela 35, para os quelatos de di-n-butilditiotiocarbamato, obtêm-se as seguintes expressões:

$$C_p^\ominus |M(S_2CNBu_2^n)_3, g| = -39,625 + 717,548 \times 10^{-3} T - 318,260 \times 10^{-6} T^2 (\text{cal.mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (\text{eq. 50})$$

Em unidades S.I., têm-se:

$$C_p^\ominus |M(S_2CNBu_2^n)_3, g| = -16,579 \times 10^{-2} + 3,002 \times 10^{-3} T - 1,332 \times 10^{-6} T^2 (\text{kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}) \quad (\text{eq. 51})$$

A partir da obtenção das expressões 49 e 51, e substituindo-se os valores de T na faixa entre 298,15K até a temperatura de vaporização dos quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato, respectivamente, calculou-se os valores das capacidades caloríficas para os referidos quelatos em fase gasosa, cujos valores estão listados na tabela 33.

4.12.5. Entalpia Padrão Molar de Sublimação dos Quelatos

Substituindo-se os valores obtidos para $\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus$, $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$, $C_p^\ominus(s)$, $C_p^\ominus(l)$ e $C_p^\ominus(g)$ para os quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato, apresentados nas tabelas 27, 32 e 33, respectivamente, na equação 22 torna-se possível determinar as entalpias padrão molar de sublimação para os referidos quelatos, cujos resultados obtidos estão na tabela 36.

4.13. Entalpia Padrão Molar de Vaporização do Tri-n-butóxido e do Tris(dietilamido) de Arsênio (III).

4.13.1. Para Tri-n-butóxido de Arsênio (III)

Nesta determinação usou-se as mesmas condições anteriores, como as empregadas na determinação das entalpias padrão molar de fusão dos quelatos. Inclusive usando-se o mesmo padrão (uma amostra de índio metálico de 4,531 mg) para o qual obtive

Tabela 33 - Capacidades caloríficas padrão médias dos quelatos.

Compostos	Est. Fís.	$C_p^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$	Interv. de temp./K	Temp./K
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	Sólido	$0,732 \pm 0,022$	390 - 400	395
	Líquido	$0,959 \pm 0,007$	470 - 480	475
	Gasoso	$0,544 \pm 0,190$		
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	Sólido	$0,548 \pm 0,013$	390 - 400	395
	Líquido	$0,850 \pm 0,047$	425 - 435	430
	Gasoso	$0,561 \pm 0,211$		
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	Sólido	$0,635 \pm 0,011$	370 - 380	375
	Líquido	$0,928 \pm 0,003$	420 - 430	425
	Gasoso	$0,579 \pm 0,238$		
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$	Sólido	$0,733 \pm 0,024$	395 - 405	400
	Líquido	$1,366 \pm 0,021$	480 - 490	485
	Gasoso	$0,603 \pm 0,260$		
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	Sólido	$0,962 \pm 0,064$	355 - 365	360
	Líquido	$1,102 \pm 0,059$	385 - 395	390
	Gasoso	$0,804 \pm 0,354$		
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	Sólido	$0,861 \pm 0,053$	385 - 395	390
	Líquido	$1,072 \pm 0,037$	405 - 415	410
	Gasoso	$0,798 \pm 0,321$		
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	Sólido	$1,049 \pm 0,033$	330 - 340	335
	Líquido	$1,313 \pm 0,008$	355 - 365	360
	Gasoso	$0,777 \pm 0,316$		
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	Sólido	$1,056 \pm 0,024$	355 - 365	260
	Líquido	$1,534 \pm 0,019$	375 - 385	380
	Gasoso	$0,821 \pm 0,366$		

Tabela 34 - Dados para cálculo de $C_p^{\oplus}(g)$ dos quelatos de dietilditiocarbamato.

Ligações	q	ϕ	Contribuições C_v		
			a_i	b_i	c_i
C-H	30	-	6,870	-36,720	49,740
C-C	6	-	-6,540	36,000	-20,646
C-N	6	-	-6,540	36,000	-20,646
C=N	3	-	-1,296	3,699	2,805
C=S	6	-	-6,768	35,070	-19,518
M-S	6	-	<u>1,086</u>	<u>27,984</u>	<u>-20,028</u>
$\Sigma q_i C_v$			-13,188	102,033	-28,293

			Contribuições C_δ	
C-H	30	1,579	-44,433	184,743
C-C	6	1,579	6,916	32,344
C-N	6	1,579	6,916	32,344
C=N	3	1,579	-5,400	34,362
C=S	6	1,579	0,104	48,497
M-S	6	1,579	<u>13,841</u>	<u>16,390</u>
$\phi \Sigma q_i C_\delta$			-22,056	348,68
				-182,875

Tabela 35 - Dados para cálculo de $C_p^\ominus(g)$ dos quelatos de di-n-butilditiocarbamato.

Ligações	q	ϕ	Contribuições Cv		
			a_i	b_i	c_i
C-H	54	-	12,366	-66,096	89,532
C-C	18	-	-19,620	108,000	-61,938
C-N	6	-	-6,540	36,000	-20,646
C=N	3	-	-1,296	3,699	2,805
O=S	6	-	-6,768	35,070	-19,518
M ⁻ S	6	-	<u>1,086</u>	<u>27,984</u>	<u>-20,028</u>
$\Sigma q_i C_v$			-20,772	144,657	-29,793

Contribuições Cδ				
C-H	54	1,612	-81,651	-116,818
C-C	18	1,612	21,182	-74,774
C-N	6	1,612	7,061	-24,925
C=N	3	1,612	-5,513	-23,870
C=S	6	1,612	0,1064	-35,777
M-S	6	1,612	<u>14,131</u>	<u>-12,303</u>
$\phi \Sigma q_i C_\delta$			-44,684	-288,467

Tabela 36 - Entalpias padrão molar de sublimação dos quelatos

Quelato	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$	143 ± 2
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$	124 ± 3
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$	160 ± 2
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNet}_2)_3$	213 ± 3
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	136 ± 3
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	128 ± 3
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	179 ± 3
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	202 ± 3

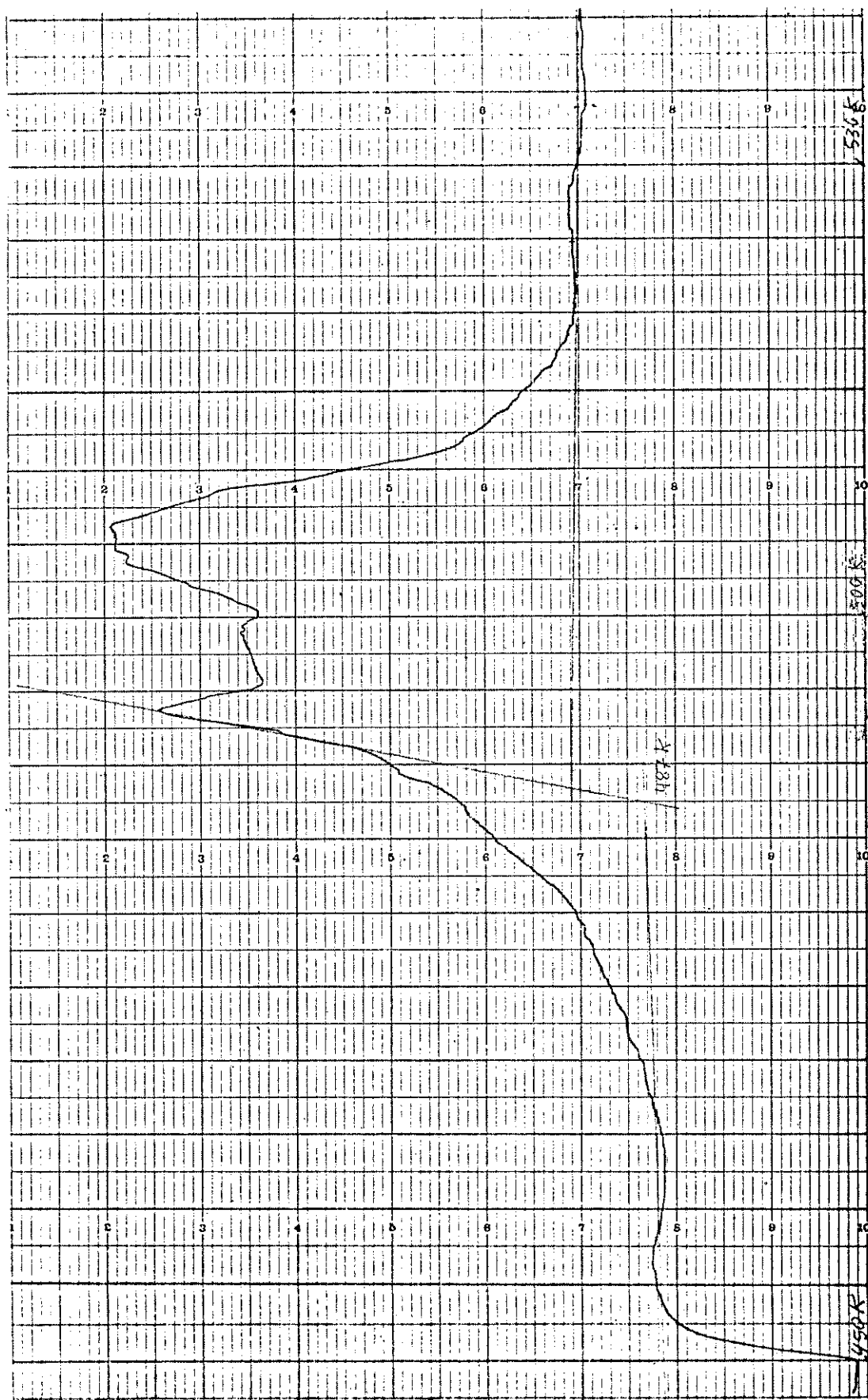
mos uma curva nas mesmas condições de operação do alcóxido, com área equivalente a $1,16 \text{ cm}^2$.

A figura 34 mostra a curva referente ao processo de transição obtida para o $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, sendo indicada na mesma, as condições de operação.

Na determinação deste parâmetro energético realizou-se três medidas, sendo o resultado final a média entre estas medidas, obtendo-se:

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus | \text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3 | = (54,03 \pm 1,83) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Na tabela 37, apresentamos os dados referentes à obtenção da $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ para três amostras do alcóxido.



T/K

Figura 34 - Curva referente ao processo de vaporização do $As(OC_4H_9)_3$.

Condições operacionais: $m = 22,14 \text{ mg}$, $A = 39,40 \text{ cm}^2$, $TA = 10 \text{ K/min}$, $R = 10 \text{ mcal/s}$, $S = 40 \text{ mm/min}$.

Tabela 37 - Dados da entalpia padrão molar média de vaporização de $\text{As}(\text{OC}_4\text{H}_9)_3$, a 484K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10	10	40	39,40	23,93	53,72
10	10	40	35,91	22,14	52,91
10	10	40	21,72	12,77	55,45

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = (54,03 \pm 1,83) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

onde R = potência (mcal/s), TA = taxa de aquecimento (K/min), S = velocidade do papel de registro (mm/min), A = área do pico de transição (cm^2), m = massa (mg).

4.13.2. Para o Tris(dietilamido) de Arsênio (III)

Para este composto o aparelho usado foi um calorímetro exploratório diferencial, Du Pont-910, acoplado com um analisador térmico, modelo 1090B, e a técnica usada nas determinações foi a que encontra-se descrita no manual de operações (69), que consiste em determinar o valor do coeficiente de calibração (E) do aparelho, repetindo-se por diversas vezes o processo de transição para o padrão, que também, neste caso usou-se uma amostra de índio metálico de 4,531 mg. Assim, conhecidas as condições de operação do aparelho e o valor da entalpia de transição do padrão, podemos calcular E através da seguinte expressão:

$$E = \frac{\Delta_t H_m^\ominus \times m}{60 \times A \times B \times \Delta q_s} \quad (\text{eq. 55})$$

onde: E = coeficiente de calibração

$\Delta_t H_m^\ominus$ = entalpia padrão molar de transição do índio metálico (28,4 J/g)

m = massa (g)

A = área da curva de transição (cm²)

B = velocidade de aquecimento (°C/min)

Δ_{qs} = sensibilidade do aparelho (mW/cm)

Para esta determinação realizamos três experimentos, os quais encontram-se na tabela 38. E o resultado final do coeficiente de calibração é a média das medidas:

$$E = (5,11 \pm 0,17) 10^{-5} \text{ J/}^\circ\text{C mW}$$

Tabela 38 - Dados da determinação do coeficiente de calibração com índio.

Experimento	$m \times 10^{-3}/\text{g}$	A	B	Δ_{qs}	$E \times 10^{-5}/(\text{kJ/}^\circ\text{C mW})$
1	4,531	1,04	20	2	5,16
2	4,531	1,09	20	2	4,92
3	4,531	1,02	20	2	5,26

Logo conhecendo-se o valor de E e a partir da equação 56, que é derivada da equação 55, podemos determinar as entalpias padrão molar de vaporização para o tris(diethylamido) de As (III).

$$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus = \frac{A}{B} (60 \times B \times \Delta_{qs} \times E) \quad (\text{eq. 56})$$

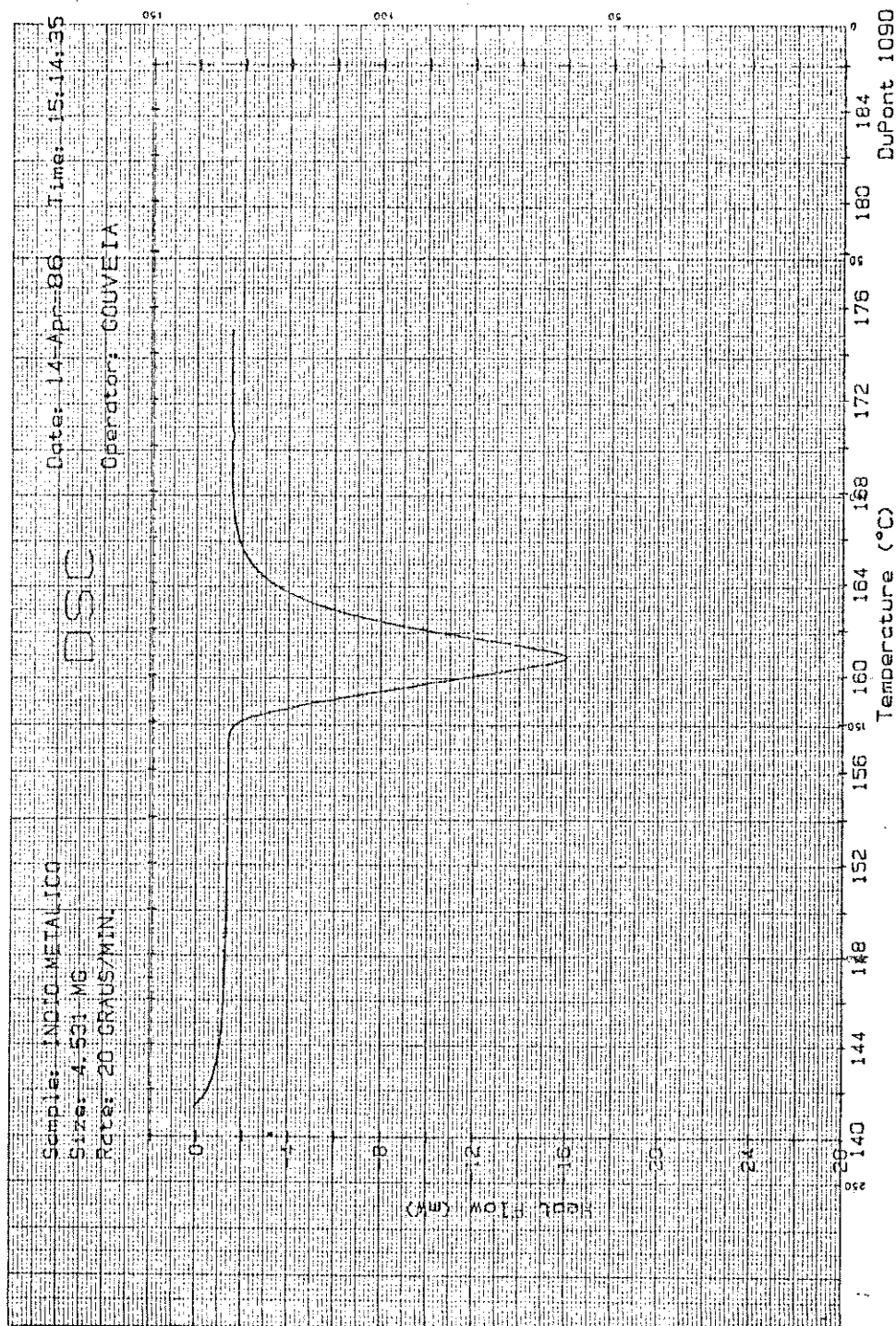


Figura 35 - Curva referente ao processo de transição do índio metálico.

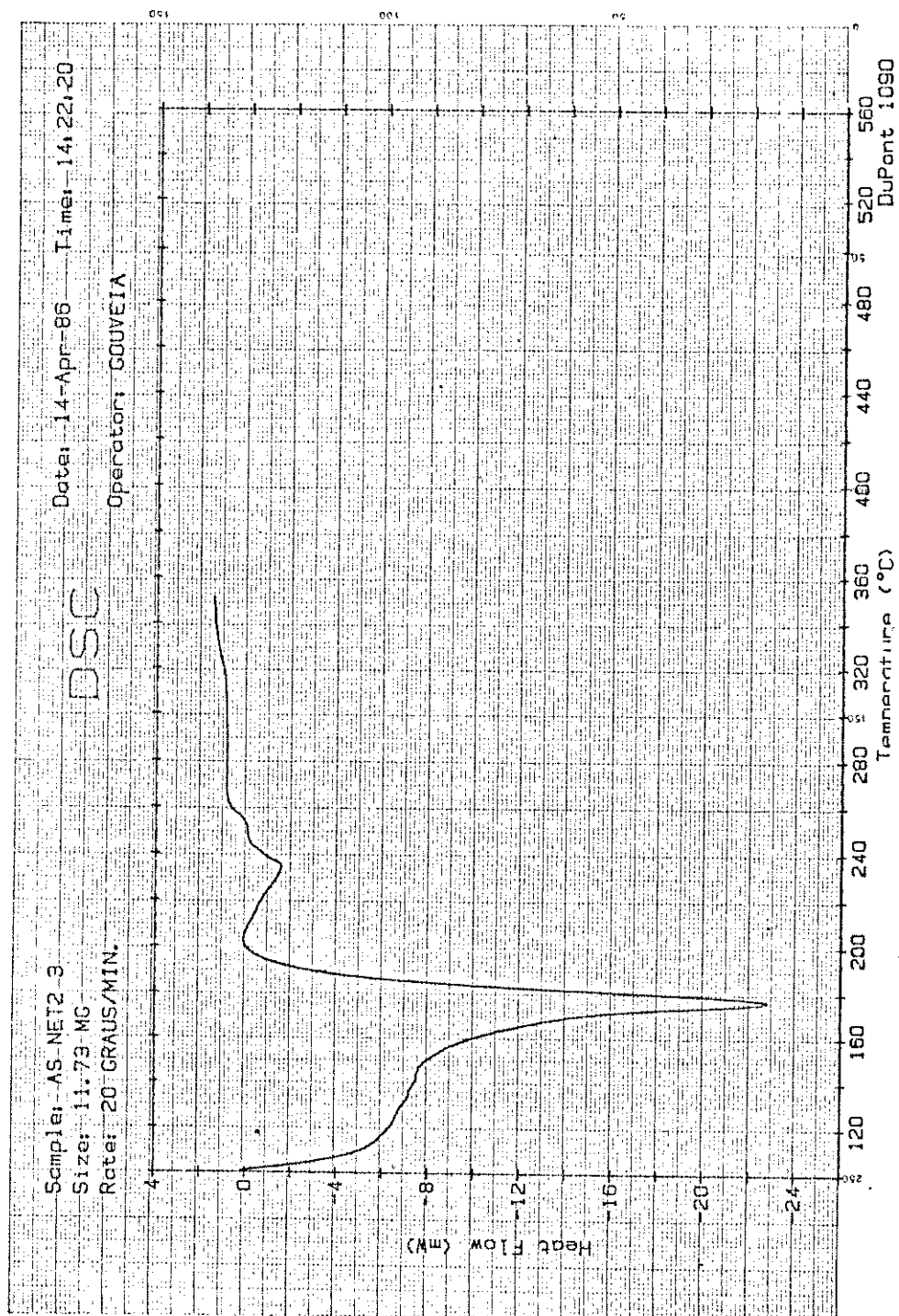


Figura 36 - Curva referente ao processo de vaporização do $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$

onde: $\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus$ = entalpia padrão molar de vaporização (J/g)

A = área da curva correspondente à amostra (cm²)

m = massa da amostra (g)

As curvas referentes aos processos de transição do índio e do $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$ estão mostradas nas figuras 35 e 36, respectivamente.

Para este composto também efetuamos três medidas, cujos detalhes encontram-se na tabela 39. O resultado final foi obtido através da média entre as três medidas, cujo valor está listado na tabela 39.

Tabela 39 - Dados da entalpia padrão molar de vaporização de $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$, a 440K.

$m \times 10^{-3}/\text{g}$	A	B	Δ_{qs}	$\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
19,56	9,83	20	2	12,61
11,73	5,91	20	2	12,65
5,87	3,09	20	2	13,23

$$\overline{\Delta_{\text{vap}} H_m^\ominus} = (12,83 \pm 0,35) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

4.14. Entalpia Padrão Molar de Formação em Fase Gasosa

Este parâmetro termodinâmico é de grande importância na obtenção de informações a respeito da energia de dissociação das ligações M-S nos quelatos, As-O nos alcóxidos e As-N no

tris(dietilamido) de As (III).

4.14.1. Para os quelatos

Uma vez obtidas as entalpias padrão molar de formação em fase sólida e as entalpias padrão molar de sublimação para os quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato, pode-se entretanto, determinar as suas entalpias padrão molar em fase gasosa, através da expressão:

$$\Delta_f H_m^\ominus |M(S_2CNR_2)_3, g| = \Delta_f H_m^\ominus |M(S_2CNR_2)_3, s| + \Delta_{sub} H_m^\ominus |M(S_2CNR_2)_3|$$

(eq.52)

Com os valores de $\Delta_f H_m^\ominus(s)$ e de $\Delta_{sub} H_m^\ominus$ apresentados nas tabelas 19, 23 e 36, respectivamente, aplicado à equação 52, obtém-se os valores correspondentes às entalpias padrão molar de formação para os quelatos em fase gasosa, os quais estão listados na tabela 40, juntamente com $\Delta_f H_m^\ominus(s)$ e $\Delta_{sub} H_m^\ominus$.

4.14.2. Para os Alcóxidos de Arsênio (III)

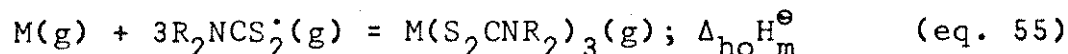
A partir dos dados obtidos de entalpia padrão molar de formação em fase líquida determinados no item 4.11.12, e dos valores das entalpias padrão molar de vaporização do trietóxido, $\Delta_{vap} H_m^\ominus = (49,2 \pm 1,9) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (79) e do tri-n-butóxido, tabela 37, podemos determinar portanto, a entalpia padrão molar de formação dos referidos compostos em fase gasosa através das seguintes expressões:

Tabela 40 - Entalpias padrão molar de formação dos quelatos em fase sólida e gasosa, e as entalpias padrão molar de sublimação.

Composto	$\Delta_f H_m^\ominus(\text{sólido})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_{\text{sub}} H_m^\ominus(298,15\text{K})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus(\text{gasoso})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$	$-304,5 \pm 7,6$	143 ± 2	$-161,5 \pm 7,8$
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$	$-104,7 \pm 7,6$	124 ± 3	$19,7 \pm 8,2$
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$	$-161,8 \pm 7,3$	160 ± 2	$-1,8 \pm 7,5$
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNET}_2)_3$	$-183,6 \pm 7,3$	213 ± 3	$29,4 \pm 7,9$
$\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	$-696,3 \pm 12,2$	136 ± 3	$-560,3 \pm 12,6$
$\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	$-439,8 \pm 11,1$	128 ± 3	$-311,8 \pm 11,5$
$\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	$-517,0 \pm 11,0$	179 ± 3	$-338,0 \pm 11,4$
$\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$	$-521,5 \pm 11,2$	202 ± 3	$-319,5 \pm 11,5$

4.15.1. Parâmetros Homolíticos

Com relação aos parâmetros homolíticos, estes são calculados considerando-se a ruptura homolítica da ligação M-S nos quelatos em fase gasosa, usando-se a seguinte expressão:



A partir da equação 55, obtém-se a equação 56:

$$\Delta_{ho}H_m^{\ominus} = \Delta_fH_m^{\ominus}[M(S_2CNR_2)_3, g] - \Delta_fH_m^{\ominus}(M, g) - 3\Delta_fH_m^{\ominus}(R_2NCS_2^{\cdot}, g) \quad (\text{eq. 56})$$

As entalpias padrão molar de formação dos quelatos em fase gasosa estão na tabela 40, conhecemos da literatura as entalpias padrão de atomização dos elementos (56), tabela 41, e no caso dos quelatos de dietilditioicarbamato conhecemos da literatura o valor de $\Delta_fH_m^{\ominus}(Et_2NCS_2^{\cdot}, g) = (215,9 \pm 6,5) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (55). Portanto, através da equação 56 obtém-se a variação de entalpia desejada. Os valores calculados estão listados na tabela 42. No entanto, para os quelatos de di-n-butilditioicarbamato tornou-se necessário determinar a entalpia padrão de formação do radical di-n-butilditioicarbamto ($Bu_2^{\cdot}NCS_2$) em fase gasosa.

O radical dialquilditioicarbamato é formado pela remoção do átomo de hidrogênio tiólico do ácido ditioicarbâmico (HS_2CNR_2), o que permite derivar a entalpia de dissociação de ligação enxofre-hidrogênio, $D(Bu_2^{\cdot}NS_2-H)$, através da seguinte equação:

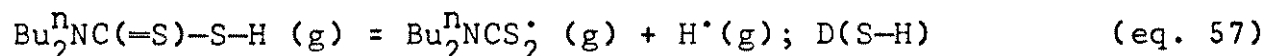


Tabela 41 - Entalpias padrão de formação dos elementos e dos cátions em fase gasosa.

M	$\Delta_f H_m^\ominus(M,g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta_f H_m^\ominus(M^{3+},g)\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
P	$314,64 \pm 0,22$	$6160,1 \pm 0,1$
As	$302,5 \pm 0,2$	$5801,1 \pm 0,1$
Sb	$262,3 \pm 0,1$	$5151,0 \pm 0,4$
Bi	$207,1 \pm 0,1$	$5004,0 \pm 1,7$

a partir da qual obtêm-se a equação 58:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NCS}_2^\cdot, g) = D(\text{S-H}) + \Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NCS}_2\text{H}, g) - \Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^\cdot, g) \quad (\text{eq. 58})$$

Da literatura conhecemos:

$D(\text{S-H}) = (384,9 \pm 5,0) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (55) e $\Delta_f H_m^\ominus(\text{H}^\cdot, g) = (217,99 \pm 0,25) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (61), porém não conhecemos a $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2^{\text{n}}\text{NCS}_2\text{H}, g)$, a qual obtivemos por meio de métodos estimativos que descreveremos a seguir.

4.15.1.1. Determinação da Entalpia Padrão Molar de Formação do Radical Di-n-butilditioicarbamato em Fase Gasosa

A entalpia padrão molar de formação do di-n-butilditioicarbamato em fase gasosa, foi determinada usando-se regras aditivas para a estimativa de propriedades termoquímicas, propostas por Benson (70) e empregando-se os parâmetros de grupos de Cox e

de onde obtêm-se: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{HS}_2\text{CNBu}_2^n, \text{g}) = -(33,3 \pm 4,2) \text{ kJ.mol}^{-1}$

Com este dado, torna-se possível obter-se a entalpia padrão molar de formação do radical di-n-butilditioicarbamato em fase gasosa através da equação 58:

$$\Delta_f H_m^\ominus(\text{Bu}_2\text{NCS}_2^\cdot, \text{g}) = (133,6 \pm 6,5) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Substituindo-se agora os valores desejados na equação 56 obtêm-se a variação de entalpia, considerando os parâmetros homolíticos, para os quelatos de di-n-butilditioicarbamato, cujos valores estão apresentados na tabela 42.

Com as variações de entalpias dos quelatos de dietil e di-n-butilditioicarbamato considerando a ruptura homolítica das ligações metal-enxofre, determina-se as entalpias padrão molar de dissociação da ligação M-S nos referidos quelatos por meio de métodos previamente descritos na literatura (55, 71 - 75). Estes parâmetros são relacionados com a entalpia envolvida quando os átomos metálicos gasosos e os radicais ligantes em seus estados de energia mais baixos reagem para produzir os quelatos, desprezando a energia de reorganização associada com a complexação do ligante e admitindo a equivalência das seis ligações metal-enxofre. Usando a seguinte expressão:

$$\Delta_{ho} H_m^\ominus | \text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3, \text{g} | = - \frac{D(\text{M-S})}{n} \quad (\text{eq. 61})$$

donde obtêm-se a equação abaixo:

$$\overline{D}(\text{M-S}) = - \frac{1}{6} \Delta_{ho} H_m^\ominus | \text{M}(\text{S}_2\text{CNR}_2)_3, \text{g} | \quad (\text{eq. 62})$$

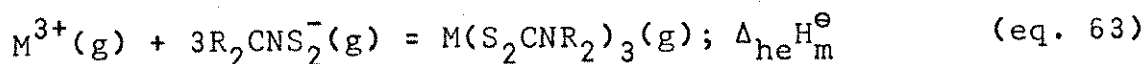
sendo: n = número de ligações metal-enxofre existentes no quelato.

Os valores provenientes destas determinações, tanto no

caso dos quelatos de dietilditiotiocarbamato como no de di-n-butilditiotiocarbamato, estão listados na tabela 42.

4.15.2. Parâmetros Heterolíticos

As variações de entalpia considerando-se a ruptura heterolítica das ligações metal-enxofre nos quelatos de dietil e di-n-butilditiotiocarbamato, quando estes são formados pelos reagentes gasosos em forma de íons, são dados através da seguinte expressão:



da qual resulta a equação 64:

$$\Delta_{he}H_m^\ominus = \Delta_fH_m^\ominus[M(S_2CNR_2)_3, g] - \Delta_fH_m^\ominus(M^{3+}, g) - 3\Delta_fH_m^\ominus(R_2NCS_2^-, g) \quad (\text{eq. 64})$$

As entalpias padrão molar de formação do quelato em fase gasosa estão listados na tabela 40 e as entalpias padrão de formação dos cátions metálicos em fase gasosa (56), apresentados na tabela 41. Necessitando determinar as entalpias padrão molar de formação dos ânions $Et_2NCS_2^-$ e $Bu_2NCS_2^-$ em fase gasosa, respectivamente, as quais determinaremos a seguir.

4.15.2.1. Determinação das Entalpias Padrão Molar de Formação dos Ânions Dietil e Di-n-butilditiotiocarbamato em Fase Gasosa

Para esta determinação consideremos o radical ditiocarbamato, $R_2NCS_2^\cdot$, em fase gasosa recebendo um elétron, como apre

Tabela 42 - Entalpias padrão molar média de dissociação das ligações metal-enxofre dos quelatos considerando os parâmetros homolíticos, $\bar{D}(M-S)$, e os heterolíticos, $\bar{D}'(M-S)$.

Compostos	$-\Delta_{ho}H/kJ.mol^{-1}$	$-\Delta_{he}H/kJ.mol^{-1}$	$\bar{D}(M-S)/kJ.mol^{-1}$	$\bar{D}'(M-S)/kJ.mol^{-1}$
$P(S_2CNEt_2)_3$	1123,8 ± 21,0	6368,1 ± 21,0	187,3 ± 3,5	1061,3 ± 3,5
$As(S_2CNEt_2)_3$	930,5 ± 21,2	5827,9 ± 21,2	155,1 ± 3,5	971,8 ± 3,5
$Sb(S_2CNEt_2)_3$	911,8 ± 20,8	5199,3 ± 20,9	151,9 ± 3,4	866,5 ± 3,5
$Bi(S_2CNEt_2)_3$	825,4 ± 21,0	5021,1 ± 21,0	137,6 ± 3,5	836,8 ± 3,5
$P(S_2CNBu_2^n)_3$	1275,7 ± 23,2	6920,8 ± 23,2	212,6 ± 3,9	1153,5 ± 3,9
$As(S_2CNBu_2^n)_3$	1015,1 ± 22,6	6313,3 ± 22,6	169,2 ± 3,8	1052,2 ± 3,8
$Sb(S_2CNBu_2^n)_3$	1001,5 ± 22,6	5663,2 ± 22,6	166,9 ± 3,8	943,9 ± 3,8
$Bi(S_2CNBu_2^n)_3$	927,4 ± 22,6	5523,9 ± 22,6	154,6 ± 3,8	920,6 ± 3,8

dia de dissociação da ligação metal-enxofre tanto para os quelatos de dietil como para os de di-n-butilditioicarbamato, cujos valores estão apresentados na tabela 42.

Ao analisarmos a tabela 42, observa-se que os parâmetros energéticos em ambas as séries de quelatos, decrescem do fósforo ao bismuto. Estes parâmetros refletem a interação metal-enxofre no estado gasoso, onde se espera um efeito intramolecular minimizado, além de que a própria coordenação conduz estas moléculas a serem isoestruturais, já que este fenômeno é observado no estado sólido, o que torna favorável a comparação destes parâmetros para as duas séries de ligantes.

As distâncias médias das ligações metal-enxofre para os quelatos de dietilditioicarbamatos são encontradas na literatura, (77,78) enquanto que para os quelatos de di-n-butilditioicarbamato foram estimadas no Instituto de Química e Física da USP em São Carlos-SP, usando-se o método proposto por Brown (85), cujos resultados estão listados na tabela 43.

Observando as tabelas 42 e 43 notamos que os parâmetros energéticos crescem dos quelatos de bismuto para os de fósforo, enquanto que com os parâmetros estruturais ocorre justamente o oposto.

A sequência dos dados termoquímicos para dietilditioicarbamatos num mesmo período envolvem Ni(II), Cu(II) e Zn(II) (55), notando-se um decréscimo das entalpias metal-enxofre do níquel ao zinco, tendo por exemplo, $\bar{D}(M-S) = 244,5(\text{Ni}); 201,7(\text{Cu})$ e $177,4 \text{ kJ.mol}^{-1}(\text{Zn})$. Na existência de apenas os dois primeiros resultados, a tentativa de explicação do decréscimo foi argumentada na possibilidade do cobre abrigar um elétron no seu orbital

antiligante $d(x^2 - y^2)$ (79). Com o estudo do composto de zinco por Airoidi (55), a correlação ajustada a este decréscimo foi dirigida para a distância metal-enxofre. Assim para esta sequência de metais notamos que as distâncias médias das ligações metal-enxofre são 220, 231 e 240 pm, respectivamente. O mesmo argumento é válido para $\bar{D}'(M-S)$, onde temos 718,3; 736,6 e 740,2 kJ.mol⁻¹, respectivamente.

Os resultados da tabela 42 mostram que para quaisquer parâmetros termoquímicos os valores encontrados para os quelatos de fósforo são sempre superiores aos dos quelatos correspondentes. Existindo uma nítida diferença entre fósforo e arsênio, o qual se aproxima bastante do antimônio, e também uma descontinuidade é observada ainda na sequência do antimônio ao bismuto

Em termos de ligação fósforo-enxofre esperamos uma participação π na ligação, muito embora, existam argumentos contrários (87, 88). Efeito similar de ligação deve ser ainda esperado entre o enxofre e os demais elementos da família. Por outro lado, o caráter mole destes elementos decresce com o número atômico, dificultando assim, uma maior efetividade na ligação. Os dados da tabela 42 concordam com estes argumentos e tudo parece indicar que os valores termoquímicos mais altos referente aos quelatos de fósforo, estão correlacionados com o fato de que os átomos menores facilitam a efetividade da ligação π com os ligantes (87).

Dentre as várias séries de adutos da família do zinco, obtidos nos laboratórios do Instituto, destacamos os valores de entalpia média de ligação metal-oxigênio ou metal-nitrogênio, além de uma publicação onde relata os dados de metal-enxofre pa

tros homolíticos e heterolíticos da entalpia de ligação, sendo esta característica também observada para o nosso caso, conforme gráficos apresentados nas figuras 37 e 38.

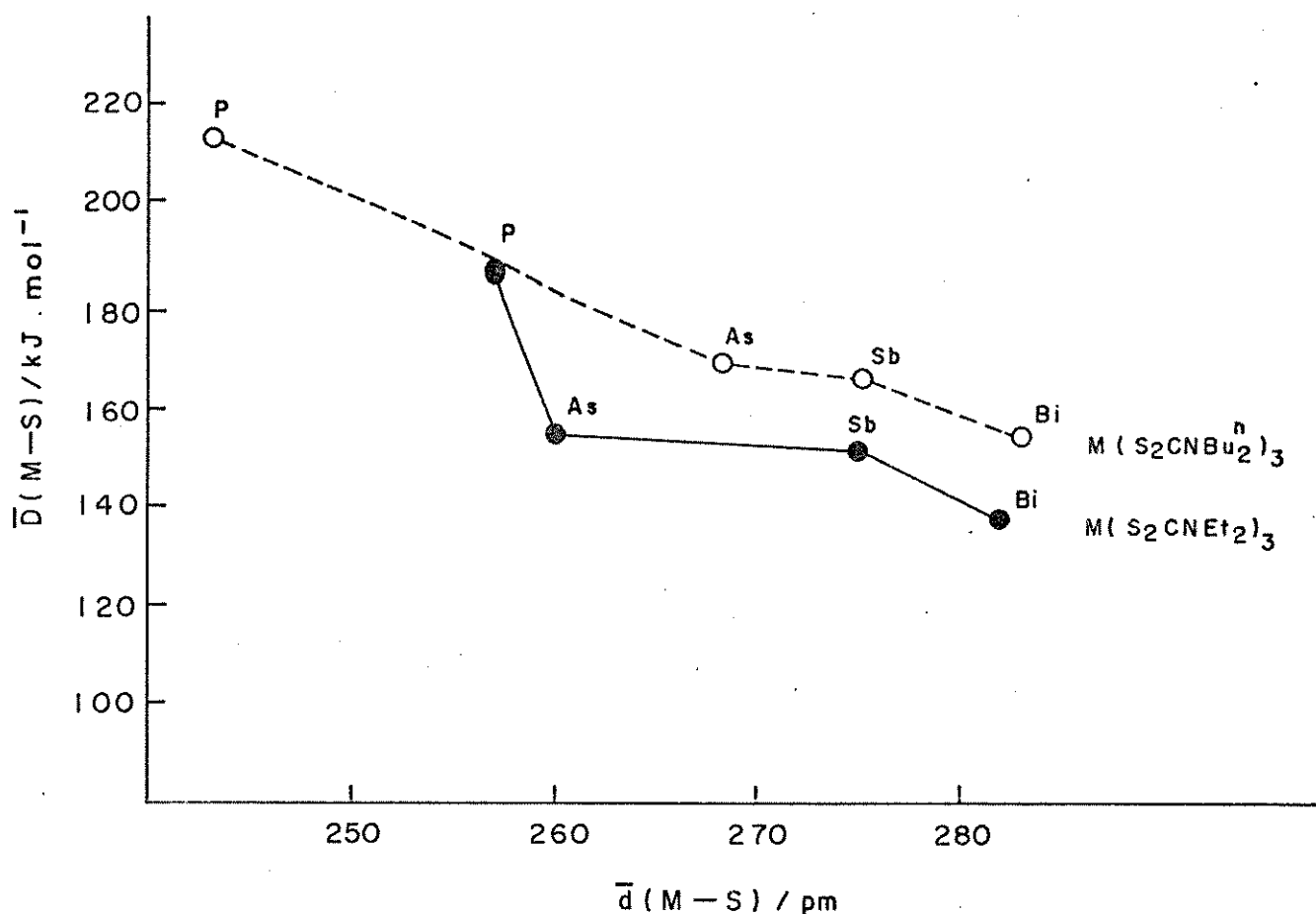


Figura 37 - Variação da entalpia padrão molar média de dissociação da ligação metal-enxofre em função da distância de ligação.

O maior volume de dados termoquímicos existentes na literatura envolvendo moléculas bidentadas, é sem dúvida nenhuma, as dicetonas, e em particular a acetilacetona (84). Na tabela 44 os biscomplexos de berílio e os triscomplexos de alumínio mostram duas séries distintas de valor de entalpia média da ligação

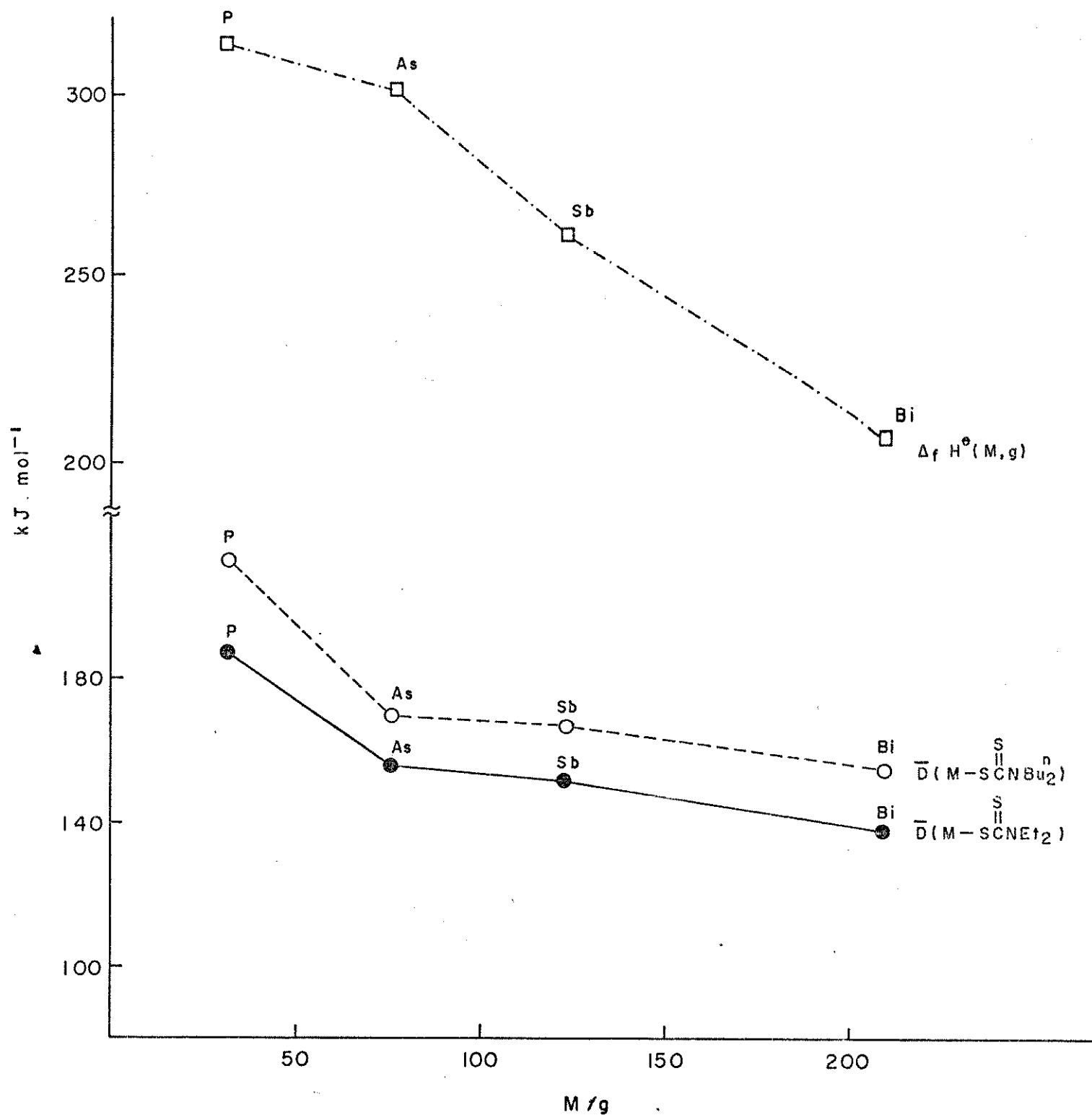


Figura 38 - Influência da massa atômica do metal na ($\square$) entalpia padrão de atomização dos metais, ($\circ$) entalpia padrão molar média de dissociação da ligação metal-enxofre nos quelatos de dietilditioicarbamato ($\bullet$) e nos que quelatos de di-n-butilditioicarbamato.

Tabela 44 - Valores termoquímicos para complexos de β -dicetonatos e tropolonatos de berílio (II) e alumínio (III).

Complexos	$-\Delta_f H_m^\ominus(g)/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\overline{D}(\text{M-O})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
$\text{Be}(\text{acac})_2$	$-1156,0 \pm 2,4$	278 ± 10
$\text{Be}(\text{dpm})_2$	$-1450,0 \pm 8,4$	280 ± 10
$\text{Be}(\text{tfac})_2$	-2410 ± 11	277 ± 11
$\text{Be}(\text{bzac})_2$	$-870,8 \pm 5,9$	273 ± 10
$\text{Be}(\text{trop})_2$	-751 ± 20	272 ± 12
$\text{Al}(\text{acac})_3$	$-1673,3 \pm 3,6$	242 ± 10
$\text{Al}(\text{dpm})_3$	-2135 ± 13	247 ± 10
$\text{Al}(\text{tfac})_3$	-3588 ± 15	246 ± 10
$\text{Al}(\text{bzac})_3$	$-1289,9 \pm 8,9$	244 ± 10
$\text{Al}(\text{trop})_3$	-1137 ± 20	246 ± 12
$\text{Al}(\text{4-metrop})_3$	-1191 ± 22	238 ± 12

acac = 2,4-pentanodiona; dpm = 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodiona; tfac = 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona; bzac = benzoilacetato; trop = tropolone, (2-hidroxiciclohepta-2,4,6-trien-1-ona) e 4-metrop = 4-metiltropolone.

metal-oxigênio. Tanto numa como em outra série, notamos que este parâmetro é pouco afetado por efeitos de radicais ligados ao carbono, sendo que $\bar{D}(M-O)$ passa a ser distintos em ambas as séries, aproximadamente 276 kJ.mol^{-1} para o berílio e aproximadamente 244 kJ.mol^{-1} para o alumínio, sendo portanto, $\bar{D}(\text{Be}-O) > \bar{D}(\text{Al}-O)$ (73). Nota-se assim que o decréscimo de entalpia é acompanhado de um aumento da massa atômica do átomo central. Estes resultados vem corroborar com aqueles obtidos com alquilditiocarbamatos, prevalecendo assim, as características do metal.

4.16. Entalpia Padrão Molar Média de Dissociação da Ligação Arsênio-Oxigênio dos Alcóxidos de As(III).

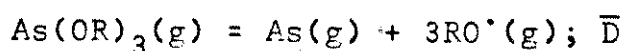
Considerando os compostos trietóxido e tri-n-butóxido de As(III) em fase gasosa, podemos estimar a entalpia padrão molar média de dissociação da ligação arsênio-oxigênio, $\bar{D}(\text{As}-O)$, através da seguinte expressão:

$$\bar{D}(\text{As}-O) = \frac{\Delta_f H_m^\ominus |\text{As}(\text{OR})_3, g|}{n} \quad (\text{eq. 68})$$

sendo n o número de ligações arsênio-oxigênio.

Como conhecemos as $\Delta_f H_m^\ominus |\text{As}(\text{OR})_3, g|$, item 4.14.2, logo para o trietóxido temos $\bar{D}(\text{As}-O) = (242,2 \pm 2,8)$ e para o tri-n-butóxido $\bar{D}(\text{As}-O) = (271,3 \pm 2,9) \text{ kJ.mol}^{-1}$.

Charnley e colaboradores (86) estimaram a $\bar{D}(\text{As}-O)$ para alcóxidos de arsênio, $\text{As}(\text{OR})_3$ (R = metila, etila e n-propila) levando em consideração a equação abaixo, da qual resulta a expres



são 69:

$$3\bar{D}(\text{As-O}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{As}, g) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{RO}^\cdot, g) - \Delta_f H_m^\ominus[\text{As(OR)}_3, g] \quad (\text{eq. 69})$$

Os valores obtidos estão listados na tabela 45.

Ao utilizarmos a equação 69, na obtenção da $\bar{D}(\text{As-O})$ para o $\text{As(OC}_4\text{H}_9)_3$, tem-se:

$$3\bar{D}(\text{As-O}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{As}, g) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\cdot\text{OC}_4\text{H}_9, g) - \Delta_f H_m^\ominus[\text{As(OC}_4\text{H}_9)_3, g]$$

Da literatura conhecemos a $\Delta_f H_m^\ominus(\text{As}, g) = (302,5 \pm 0,1) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (56), mas não conhecemos a entalpia padrão molar de formação do radical $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$ em fase gasosa, a qual nós estimaremos a seguir.

4.16.1. Determinação da Entalpia Padrão Molar de Formação em Fase Gasosa do Radical Tri-n-butóxido.

A entalpia padrão molar de formação do radical $\text{C}_4\text{H}_9\text{O}^\cdot$ foi estimada pelo método de Benson (70) e usando-se os parâmetros de grupos de Cox e Pilcher (61), cujo procedimento de cálculo já foi mencionado no item 4.15.1.1., e com base na existência da entalpia padrão molar de formação em fase gasosa na literatura do radical $\text{C}_2\text{H}_5\text{O}^\cdot$:

Conhecendo-se os radicais derivados de trietóxido e tri-n-butóxido: $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O}^\cdot$ e $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{O}^\cdot$, respectivamente, é possível montar uma equação referente à diferença entre o número de grupos existentes nas duas moléculas:

$$\begin{aligned} &|C-(C)(H)_3| + |C-(C)_2(H)_2| + |C-(C)_2(H)_2| + |C-(C)(O)(H)_2| + \\ &|O-(C)| - |C-(C)(H)_3| - |C-(C)(H)_2(O)| - |O-(C)| = 2|C-(C)_2(H)_2| \end{aligned} \quad (\text{eq. 71})$$

onde de acordo com os parâmetros de Cox e Pilcher temos:

$$|C-(C)_2(H)_2| = -20,58 \text{ kJ.mol}^{-1} \text{ que implica em } 2|C-(C)_2(H)_2| = -41,16 \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Logo, a partir da equação 72 pode-se obter a entalpia padrão de formação em fase gasosa:

$$\Delta_f H_m^\ominus(C_4H_9O^\bullet, g) = \Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5O^\bullet, g) + 2|C-(C)_2(H)_2| \quad (\text{eq. 72})$$

como $\Delta_f H_m^\ominus(C_2H_5O^\bullet, g) = -(33,9 \pm 4,2) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (86) e assim podemos obter a entalpia padrão molar de formação do radical di-n-butilditiocarbamato em fase gasosa, como sendo: $\Delta_f H_m^\ominus(C_4H_9O^\bullet, g) = -(75,1 \pm 4,2) \text{ kJ.mol}^{-1}$, cujo valor é encontrado na literatura como $71,1 \text{ kJ.mol}^{-1}$, o qual foi estimado usando-se extrapolações (91). A obtenção deste dado torna possível estimarmos a entalpia padrão molar média de dissociação da ligação As-O no $As(OC_4H_9)_3$, então ao introduzi-lo na equação 69, obtém-se:

$$\bar{D}(As-O) = (297,1 \pm 5,1) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Ao observarmos os valores obtidos para $\bar{D}(As-O)$ pelo método usado por Charnley, equação 69, verifica-se uma certa discrepância com os valores obtidos por nós, através da equação 68. Esta diferença é atribuída aos métodos estimativos da entalpia padrão molar de formação dos radicais alcóxidos em fase gasosa (91, 92).

Analisando-se os dados da tabela 45, observa-se um acréscimo no valor de $\bar{D}(As-O)$, ao passar-se do radical metila ao n-butila, o qual pode ser atribuído à influência do maior efeito indutivo. Muito embora, trabalhos realizados por Bradley e Hillyer (89) com alcóxidos de titânio do tipo, $Ti(OR)_4$, ($R=C_2H_5$, $n-C_3H_7$, $i-C_3H_7$, $n-C_4H_9$, $i-C_4H_9$, $s-C_4H_9$, $t-C_4H_9$, $n-C_5H_{11}$ e

t-C₅H₁₁), mostrarem através dos resultados obtidos que a natureza do radical alquil não afeta significativamente o valor da $\bar{D}(\text{Ti-O})$. Os resultados encontrados foram os seguintes:

$$\bar{D}(\text{Ti-OC}_2\text{H}_5) = (422 \pm 10), \bar{D}(\text{Ti-OC}_3\text{H}_7) = (435 \pm 10), \bar{D}(\text{Ti-OC}_4\text{H}_9\text{-i}) = (439 \pm 10) \text{ e } \bar{D}(\text{Ti-OC}_5\text{H}_{11}\text{-t}) = (456 \pm 10) \text{ kJ.mol}^{-1}.$$

Publicações envolvendo os alcóxidos $\text{M}(\text{OC}_4\text{H}_9\text{-n})_4$ (M = V, Cr) (90), $\text{M}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})$ (M = Zn, Hf) (93) e $\text{M}(\text{OR})_5$ (M = Nb, Ta e R = CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇) (94), comprovam que a entalpia padrão molar média de dissociação da ligação metal-oxigênio, $\bar{D}(\text{M-O})$, nos referidos alcóxidos aumenta à medida que o número atômico do átomo central aumenta. Por exemplo, para $\text{M}(\text{OC}_3\text{H}_7\text{-i})$ (M = Ti, Zr, Hf), temos a seguinte ordem crescente de $\bar{D}(\text{M-O})$ (90):

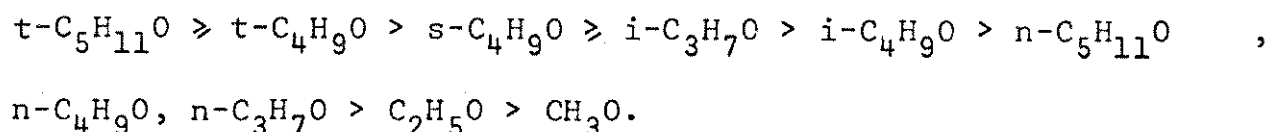
$$\bar{D}(\text{Ti-O}) = (443 \pm 8) < \bar{D}(\text{Zr-O}) = (527 \pm 8) < \bar{D}(\text{Hf-O}) = (544 \pm 8) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

Tabela 45 - Entalpias padrão molar de formação em fase gasosa e as entalpias médias de dissociação da ligação arsênio-oxigênio nos alcóxidos.

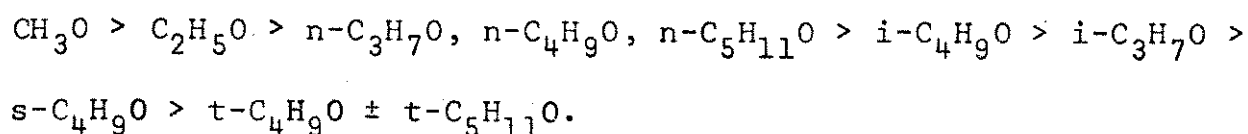
Alcóxido	$-\Delta_f H_m^\ominus(\text{g})/\text{kJ.mol}^{-1}$	$\bar{D}(\text{As-O})/\text{kJ.mol}^{-1}$
As(OCH ₃) ₃	548,9 ± 7,3	262,1 ± 9,6
As(OC ₂ H ₅) ₃	657,0 ± 5,0 (726,7 ± 8,5)	269,6 ± 5,8
As(OC ₃ H ₇) ₃	742,2 ± 8,8	278,0 ± 11,7
As(OC ₄ H ₉) ₃	(814,0 ± 8,7)	(297,1 ± 5,1)

() valores obtidos por nós

Segundo Bradley e Hillyer (91) dois principais fatores provenientes da natureza dos radicais alquilas, podem afetar a $\bar{D}(\text{Ti}-\text{O})$ em alcóxidos de titânio. Um deles é o fator eletrônico, onde elétrons provenientes do radical alquila tende a fortalecer a ligação $d\pi-p\pi$, de titânio-oxigênio participando desta ligação pares de elétrons desemparelhados do oxigênio e orbitais d vazios do titânio. Logo, através deste fator, levando-se em consideração o efeito indutivo do radical alquila, pode-se estabelecer uma ordem quantitativa para $\bar{D}(\text{Ti}-\text{O})$, como sendo:



Por outro lado, o segundo fator é a ramificação da cadeia do radical alquila que é esperada causar uma tensão estérica intramolecular, a qual desestabiliza a molécula, levando $\bar{D}(\text{Ti}-\text{O})$ a obedecer a seguinte ordem:



Observa-se que esta é praticamente oposta à ordem anterior e portanto, a resultante destes fatores dificultam uma conclusão ao analisarmos os valores de $\bar{D}(\text{Ti}-\text{O})$ na tabela 46.

Considerando a $\bar{D}(\text{Ti}-\text{O})$ para os alcóxidos de cadeias normais, nos quais os fatores estéricos representam uma influência baixa, é visto que, o valor obtido para o etóxido, (422 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) é um pouco menor que para o n-amilóxido ($n\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$) (439 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Considerando os isômeros propóxidos e os isômeros butóxidos, é visto que, os fatores estéricos são mais efe

Tabela 46 - Dados termoquímicos referentes aos alcóxidos de titânio, Ti(OR)_4 em fase gasosa.

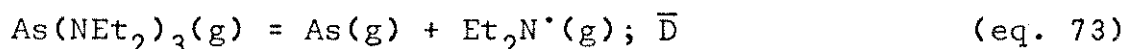
R	$-\Delta_f H_m^\ominus(\text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$-\Delta_f H_m^\ominus(\text{RO}^\bullet, \text{g})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\bar{D}(\text{Ti-O})$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
C_2H_5	1360	35,6	422
$n\text{-C}_3\text{H}_7$	1481	54,4	435
$i\text{-C}_3\text{H}_7$	1506	62,7	431
$n\text{-C}_4\text{H}_9$	1577	71,1	439
$i\text{-C}_4\text{H}_9$	1594	75,3	439
$s\text{-C}_4\text{H}_9$	1598	83,7	435
$t\text{-C}_4\text{H}_9$	1653	104,6	427
$n\text{-C}_5\text{H}_{11}$	1686	98,3	439
$t\text{-C}_5\text{H}_{11}$	1832	121,3	456

tivos que os fatores eletrônicos. O alto valor de $\bar{D}(\text{Ti-O})$ para o $t\text{-C}_5\text{H}_{11}\text{O}$ ($456 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$), torna-se difícil nesta comparação, pelo fato de existir pouca confiabilidade na determinação da entalpia padrão molar de formação do álcool correspondente (91).

A partir de tais constatações, nos parece que o único parâmetro a afetar a entalpia padrão molar de dissociação da ligação metal-oxigênio nos alcóxidos de metais de transição é a natureza do metal e não o comprimento da cadeia carbonílica do radical. No entanto, do nosso trabalho fica a sugestão para que alcóxidos de tri-etóxido e tri-n-butóxido de fósforo (III), antimônio (III) e bismuto (III) sejam estudados termoquimicamente e que se verifique se este mesmo comportamento é obedecido.

4.17. Entalpia Padrão Molar Média de Dissociação da Ligação Arsênio-Nitrogênio do Tris(dietilamido) de Arsênio (III).

A entalpia padrão molar média de dissociação da ligação As-N no $\text{As}(\text{NEt}_2)_3$ em fase gasosa foi estimada aplicando-se a mesma metodologia de cálculo usada por Bradley e Hillyer (89) para estimar a $\bar{D}(\text{Ti-N})$ no $\text{Ti}(\text{NEt}_2)_4$, considerando a seguinte expressão:



donde resulta a equação 74:

$$3\bar{D}(\text{As-N}) = \Delta_f H_m^\ominus(\text{As}, \text{g}) + 3\Delta_f H_m^\ominus(\text{Et}_2\text{N}^*, \text{g}) - \Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{NEt}_2)_3, \text{g}] \quad (\text{eq. 74})$$

Da literatura conhecemos: $\Delta_f H_m^\ominus(\text{As}, \text{g}) = (302,5 \pm 0,1) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (56) e a $\Delta_f H_m^\ominus(\text{Et}_2\text{N}^*, \text{g}) = (69 \pm 5) \text{ kJ.mol}^{-1}$ (89). Logo, a partir destes dados e do valor de $\Delta_f H_m^\ominus[\text{As}(\text{NEt}_2)_3, \text{g}] = -(168,6 \pm 7,7) \text{ kJ.mol}^{-1}$, podemos calcular a entalpia padrão molar média de dissolução da ligação As-N, como sendo:

$$\bar{D}(\text{As-N}) = (225,9 \pm 5,6) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

A obtenção deste dado mostra que as ligações arsênio-nitrogênio no tris(dietilamido) As(III) são ligeiramente mais fracas que as ligações arsênio-oxigênio no tri-etóxido de As(III). Este mesmo comportamento é observado com relação aos dados obtidos por Bradley e Hillyer (89) para o tetraetóxido, $\bar{D}(\text{Ti-O}) \approx 422 \text{ kJ.mol}^{-1}$ e para tetra(dietilamido) de Ti (IV), $\bar{D}(\text{Ti-N}) \approx 305 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Ou seja, de um modo geral, as ligações As-N e Ti-N nos dietilamido são mais fracas que as As-O e Ti-O nos diversos alcóxidos, conforme dados apresentados nas tabelas

45 e 46, respectivamente.

4.18. Referências Bibliográficas

1. G. Oertel, H. Malz and H. Holtschmidt, Chem. Ber., 97, 891 (1964).
2. L. Bourgeois and J. Bolle, Mem. Services Chim. Etat (Paris) , 34, 411 (1948).
3. L. Malatesta, Gazz. Chim. Ital., LXIX, 629 (1939).
4. G.E. Manoussakis and C.A. Tsipis, J. Inorg. Nucl. Chem., 35, 743 (1973).
5. A.C. Whiton and I.C. Propoff, Patent US. 3281234 (1966), Appl., (1964), Chem. Abstr. 66, P1797q (1967).
6. K.J. Cavell, J.O. Hill and R.J. Magee, J. Inorg. Nucl. Chem., 41, 1277 (1979).
7. The Merck Index, Merck and Co., Rahway, U.S.A., 3081 (1976).
8. K. Moedritzer, Inorg. Syns., 11, 181 (1968).
9. T.B. Brill and N.C. Campbell, Inorg. Chem., 12, 1884 (1973).
10. G. Davidson and S. Phillips, Spectrochim. Acta, 35A, 141 (1979).
11. W.W.M. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis", John Wiley Sons, 179 (1974).
12. M. Lalia-Kantouri and G.E. Manoussakis, J. Thermal Anal., 29, 1151 (1984).
13. M. Lalia-Kantouri, A.G. Cristofides and G.E. Manoussakis, J. Thermal Anal., 29, 279 (1984).
14. S. Kumar and N.K. Kaushik, Thermochim. Acta, 41, 19 (1980).
15. S.K. Sengupta, Thermochim. Acta, 72, 349 (1984).

16. G.K. Bratspies, J.F. Smith, J.O. Hill and R.J. Magee, *Thermochim. Acta*, 19, 349 (1977).
17. G.K. Bratspies, J.F. Smith, J.O. Hill and R.J. Magee, *Thermochim. Acta*, 19, 361 (1977).
18. G.E. Manoussakis and C.A. Tsipis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 743 (1973).
19. M.L. Riekkola, *Acta Chem. Scand.*, 37A, 691 (1983).
20. R.J. Magee and J.O. Hill, *Rev. Anal. Chem.*, VIII, 5 (1985).
21. G.E. Manoussakis, E.D. Micromastoras and C.A. Tsipis, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 403, 87 (1974).
22. J.R. Dias, M. Zigon and S. Gromiscek, *Org. Mass Spectrom*, 16, 12 (1981).
23. B.C. Wood and R.K. Skogerboe, *Appl. Spectrosc.*, 27, 10 (1973).
24. J. Krupcik, P.A. Leclercq, J. Garaj and J. Massaryk, *J. Chromatogr.*, 171, 285 (1979).
25. M. Colapietro, A. Domenicano, L. Scaramuzza and A. Vaciago, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 302 (1968).
26. G.C. Ford and I. Edwards, *Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys.*, 2, 95 (1969).
27. T.B. Brill and N.C. Campbell, *Inorg. Chem.*, 12, 1884 (1973).
28. K.J. Cavell, J.O. Hill and R.J. Magee, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1277 (1979).
29. M.L. Shankaranayana and C.C. Patel, *Spectrochim. Acta*, 21, 95 (1965).
30. G.E. Manoussakis and C.A. Tsipis, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 743 (1973).
31. C.P. Sharma, N. Kumar, M.C. Khandpal, S. Chandra and Y.G.

- Bhide, J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 923 (1981).
32. C. O'Connor, J.D. Gilbert and G. Wilkinson, *J. Chem. Soc.*, 1, 84 (1969).
33. C. Petri, G. Tosi and P. Zannini, *J. Mol. Struct.* 67, 283 (1983).
34. F. Bonati and R. Ugo, *J. Organometal. Chem.*, 10, 257 (1967).
35. A. Domenicano, A. Vaciago, L. Zamboneli, P.L. Loader and L. M. Venanzi, *J.C.S. Chem. Comm.*, 476 (1966).
36. G. Gottardi, *Z. Krist.*, 115, 451 (1961).
37. M. Duran et J.P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1, 48 (1969).
38. J.P. Laurent, M. Durand et F. Gallais, *C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C.*, 264 (12), 1005 (1967).
39. E. Commeuges, M. Durand and J. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1, 48 (1969).
40. R.R. Shagidullin and T.E. Pavlova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 995 (1965) e 2091 (1968).
41. R.R. Shagidullin and T.E. Pavlova, *Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim.*, 2117 (1963).
42. L.C. Thomas and R.A. Chittenden, *Spectrochim. Acta*, 20, 489 (1964).
43. A.C. Chapman and R. Harper, *Chem. Ind. (London)*, 985 (1962).
44. H.A. Bent, *J. Chem. Educ.*, 37, 616 (1960).
45. D.C. Bradley, *Adv. Inorg. Radiochem.*, 15, 259 (1972).
46. J.P. Laurent, M. Durand et F. Gallais, *C.R. Acad. Sc. Paris, Ser. C*, 1005 (1967).
47. M. Durand et J.P. Laurent, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, 1, 48 (1969).
48. Manual do Sistema Calorimétrico LKB 8700, LKB-Produkter AB ,

- Broma, Suécia (1970).
49. H.C. Dickinson, Bull. Nat. Bur. St. (U.S.A.), 11, 189 (1914).
 50. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).
 51. J.C. de Queiroz, C. Airoidi and P. Chagas, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1103 (1985).
 52. C. Airoidi, A.P. Chagas and A.S. Gonçalves, Thermochim. Acta, 33, 371 (1979).
 53. C. Airoidi, A.P. Chagas and F.P. Assunção, Can. J. Chem., 60, 2132 (1982).
 54. M.A.V.R. da Silva, M.O.M.C. Ribeiro da Silva, A.P.S.M.C. Carvalho, M.J. Akello and G. Pilcher, J. Chem. Thermodyn., 16, 137 (1984).
 55. C. Airoidi, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 369 (1985).
 56. D.D. Wagman, W.H. Evans, V.B. Parker, R.H. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney and R.L. Nuttall, J. Phys. Chem. Ref. Data, Supl. 2, 11 (1982).
 57. J.B. Pedley and J. Rylance, "Sussex N.P.L. Computer Analysed Thermochemical Data, Organic e Organometallic Compounds", , Univ. Sussex (1977).
 58. J.W. Wilson, J. Chem. Soc., Dalton, Trans., 890 (1976).
 59. D.F. Eggers, N.W. Gregory and B.S. Rabinovitch, "Physical Chemistry", John Wiley and Sons. Inc., New York (1964).
 60. N.D. Lebedeva, Yu. A. Katin and G. Ya. Akhmedova, Rus. J. Phys. Chem., 45, 771 (1971).
 61. J.D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London (1970).
 62. D.G. Zordan, M.P. Hurkot and L.G. Hepler, Thermochim. Acta,

- 5, 21 (1972).
63. Manual do "Differential Scanning Calorimeter", Perkin-Elmer Corporations, U.S.A. (1974).
64. R.C. Reid and T.K. Sherwood, "The Properties of Gases and Liquids", McGraw-Hill Book Company, 2nd Ed, New York (1966).
65. G.W. Cartellan, "Físico-Química", Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., 2^a edição, Vol. 1, Rio de Janeiro (1975).
66. G.J. Janz, "Thermodynamic Properties of Organic Compounds", revised edn., Academic, New York (1968).
67. M.J. O'Neill, Anal. Chem., 38, 1331 (1966).
68. G.T. Furukawa, T.B. Douglas R.E. McCoskey and D.C. Ginnings, J. Res. Natl. Bur. Std., 57, 67 (1956).
69. Du Pont Instruments Differential Scanning Calorimeter 910, Operator's Manual (1985).
70. S.W. Benson, F.R. Cruickshank, D.M. Golden, G.R. Hangen, H. E. O'Neal, A.S. Rodgers, R. Shaw and R. Walsh., Chem. Rev. 69, 279 (1969).
71. K.J. Cavell, J.O. Hill and R.J. Magee, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 763 (1980).
72. K.J. Cavell, J.O. Hill and R.J. Magee, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1638 (1980).
73. M.A.V.R. Silava and A.M.M.V. Reis, J.Chem. Thermodynamics , 15, 957 (1983).
74. E. Giera and W. Kakolowicz, Thermochim. Acta, 90, 71 (1985).
75. E.H. Jamea and G. Pilcher, Thermochim. Acta, 89, 1 (1985).
76. W.E. Dasent, "Inorganic Energetics-An Introduction", 2nd edn., Cambridge University Press (1982).
77. D.S. Yufit, Yu. T. Struchkov, M.A. Pudovick, L.K. Kibardina,

- I. A. Aleksandrova, V.K. Krairullin and A.N. Pudovick, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 255, 1190 (1980), Chem. Abstr., 94, 130650p (1981).
78. S.J. Lippard, Progr. Inorg. Chem., 26, 301 (1979).
79. P.M. Burkinshaw and C.T. Mortimer, Coord. Chem. Rev., 48, 101 (1983).
80. S.F. Ashcroft, J. Chem. Soc., 1020 (1970).
81. J.C. Queiroz, C. Airoidi and A.P. Chagas, J. Chem. Thermodyn. (no prelo).
82. J.C. Bollinger, G. Yvernault and T. Yvernault, Thermochim. Acta, 60, 137 (1983).
83. S.F. Ashcroft and C.T. Mortimer, "Thermochemistry of Transition Metal Complexes", Academic Press, London and New York (1970).
84. M.A.V. Ribeiro da Silva, "Thermochemistry and its Applications to Chemical and Biochemical Systems", NATO ASI Series (1984).
85. M. O'Keepe and A. Navrotsky, "Struture and Bonding in Crystals", Academic Press, Cap. 14 (1981).
86. T. Charnley, C.T. Mortimer and H.A. Skinner, J. Chem. Soc., 1181 (1953).
87. K.A.R. Mitchell, Chem. Rev., 69, 157 (1969).
88. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry-Principles of Struture and Reactivity", Harper & Row, 602 (1975).
89. D.C. Bradley and M.J. Hillyer, Trans. Faraday Soc., 62, 2374 (1966).
90. M.F. Lappert, D.S. Patel and J.B. Pedley, J.C.S. Chem.Comm., 830 (1975).

91. D.C. Bradley and M.J. Hillyer, J. Trans. Faraday Soc., 62, 2367 (1966).
92. P.M. Burkinshaw and C.T. Mortimer, Coord. Chem. Rev., 48, 101 (1983).
93. V.I. Tel'noi, I.B. Rabinovich, B.I. Kozyrkin, B.A. Salamatin and K.V. Kir'yanov, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 205, 364 (1972).
94. V.I. Tel'noi and I.B. Rabinovich, Russian Chem. Rev., 689 (1977).

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram isolados os seguintes compostos: $[(R_2NH_2)(S_2CNR_2)](s)$, $M(S_2CNR_2)_3(s)$, $R_2NH_2Cl(s)$, $As(OR)_3(l)$ ($M = P, As, Sb, Bi$ e $R = C_2H_5, n-C_4H_9$) e $As(NEt_2)_3(l)$, os quais foram caracterizados por ponto de fusão ou ebulição, análise elementar, espectroscopia na região do infravermelho, termogravimetria, espectrometria de massa e ressonância magnética nuclear protônica.

Os dados termogravimétricos comprovam a estequiometria dos quelatos formados. Os intervalos de fusão mostram que o processo de decomposição nos quelatos inicia-se logo após a fusão, exceto o $P(S_2CNEt_2)_3$, e a estabilidade térmica aumenta com o aumento da massa atômica do metal.

Os espectros infravermelho dos complexos de dialquilditio-carbamatos mostram que os compostos são anidros, como também, a coordenação ocorreu através dos átomos de enxofre bidentadamente, resultando os quelatos.

Pela primeira vez estudou-se os parâmetros termodinâmicos referentes às ligações metal-enxofre nos complexos envolvendo sais de dialquilditio-carbamato de dialquilamônio com fósforo (III), arsênio (III), antimônio (III) e bismuto (III), e as ligações arsênio-nitrogênio nos dialquilamidos de arsênio (III).

Os tricloreto, os sais de dialquilditio-carbamatos de dialquilamônio, os cloridratos de dialquilamina e os quelatos apresentam bons efeitos calorimétricos em soluções cetônicas. Os álcoois, a dietilamina, o dissulfeto de carbono, o tris(dietilamido) de arsênio (III) e os alcóxidos apresentam esta mesma propriedade em soluções de clorofórmio a 298,15K.

Os valores das entalpias padrão molar de dissociação da ligação metal-enxofre, tanto homolítica como heteroliticamente, nas duas séries de quelatos decrescem do fósforo ao bismuto. Estes parâmetros termoquímicos são em grandeza, inversamente proporcionais às distâncias das ligações metal-enxofre.

A entalpia padrão molar média da ligação metal-enxofre é aumentada do radical etila ao n-butila no ligante ditiocarbamato, implicando com isto a ausência da influência de efeitos estéricos, mas sim, uma certa influência do efeito indutivo. Sendo que, os dados de entalpia padrão de atomização dos metais em função de suas massas atômicas, mostram um comportamento semelhante ao observado com a entalpia média de ligação metal-enxofre, sugerindo que predomina nesta ligação as características dos metais.

Com relação às ligações arsênio-oxigênio nos alcóxidos comprovamos que sua efetividade aumenta com o aumento da cadeia do radical alquila, mostrando com isso uma certa influência do efeito indutivo.

A ligação arsênio-oxigênio nos alcóxidos é ligeiramente mais forte que a ligação arsênio-nitrogênio no tris(diethylamido) de arsênio (III).

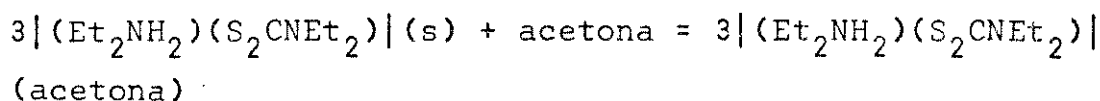
Com respeito aos compostos de arsênio (III) estudados neste trabalho, sugerimos a seguinte sequência para as entalpias padrão molar média de dissociação das ligações arsênio-enxofre, arsênio-oxigênio e arsênio-nitrogênio:



6. APÊNDICE A

Dados das medidas calorimétricas em solução dos compostos estudados a 298,15K.

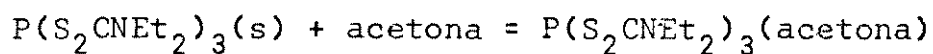
Tabela 1 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
16,93	7,62	3,48
66,72	30,04	14,22
87,58	39,43	19,96
116,60	52,49	25,21
116,84	52,60	25,28

$$\Delta_1 H_m^\ominus = (48,45 \pm 0,55) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

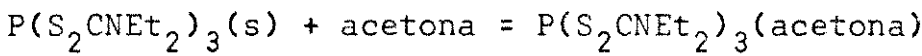
Tabela 2 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
2,48	0,52	0,22
3,24	0,68	0,31
7,24	1,52	0,66
9,89	2,08	0,87
10,69	2,25	0,93

$$\Delta_3 H_m^\ominus = (42,07 \pm 0,51) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

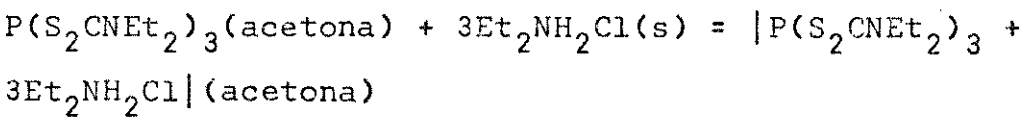
Tabela 3 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
2,48	0,52	0,22
3,24	0,68	0,31
7,24	1,52	0,66
9,89	2,08	0,87
10,69	2,25	0,93

$$\Delta_3 H_m^\ominus = (42,07 \pm 0,51) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

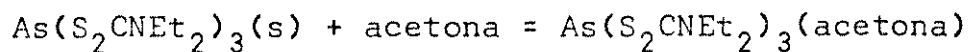
Tabela 4 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
1,71	1,56	0,31
2,24	2,05	0,39
5,00	4,57	0,91
6,83	6,24	1,22
7,38	6,74	1,31

$$\Delta_4 H_m^\ominus = (19,56 \pm 0,10) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

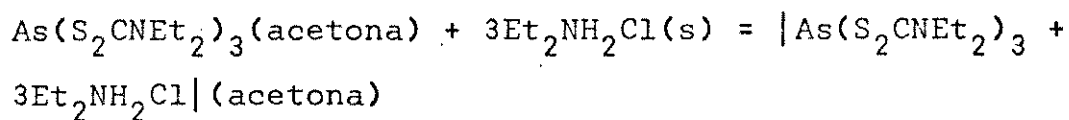
Tabela 7 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
6,63	1,27	0,70
8,60	1,65	0,90
9,23	1,78	1,00
11,94	2,29	1,27

$$\Delta_8 H_m^\ominus = (55,39 \pm 0,32) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

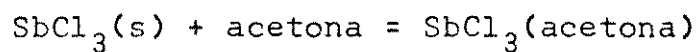
Tabela 8 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,69	4,28	0,98
5,43	4,96	1,10
5,84	5,33	1,22
7,55	6,89	1,61
11,69	10,68	2,43

$$\Delta_9 H_m^\ominus = (22,84 \pm 0,16) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

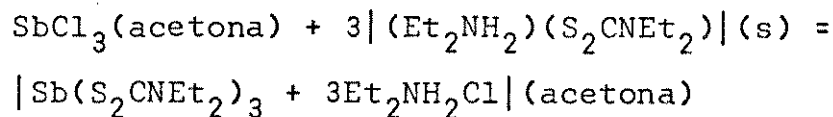
Tabela 9 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,90	3,90	-0,89
23,93	10,49	-2,41
34,05	14,92	-3,43
39,75	17,42	-4,16
45,85	20,09	-4,76

$$\Delta_{11}H_m^\ominus = -(23,51 \pm 0,19) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

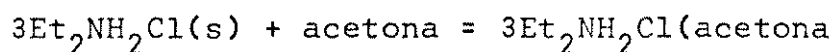
Tabela 10 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
25,99	11,70	-2,91
69,90	31,46	-8,17
96,10	43,26	-11,48
116,12	52,27	-13,96
113,94	60,30	-16,01

$$\Delta_{12}H_m^\ominus = -(26,51 \pm 0,14) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

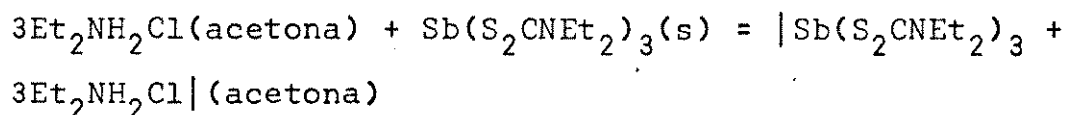
Tabela 11 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
6,06	5,53	1,45
9,85	8,99	1,66
11,21	10,24	1,94
11,27	10,29	2,07
17,75	16,21	3,02

$$\Delta_{13}H_m^\ominus = (19,33 \pm 0,86) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

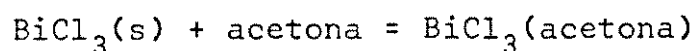
Tabela 12 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
9,50	1,67	0,71
10,45	1,84	0,78
19,33	3,41	1,43
19,43	3,43	1,51
30,60	5,40	2,30

$$\Delta_{14}H_m^\ominus = (42,73 \pm 0,34) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

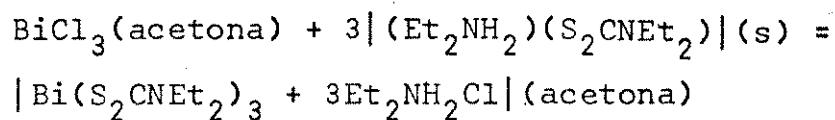
Tabela 13 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
7,76	2,46	-0,75
10,10	3,20	-0,98
34,80	11,04	-3,38
37,80	11,99	-3,64

$$\Delta_{16}H_m^\ominus = -(30,48 \pm 0,07) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

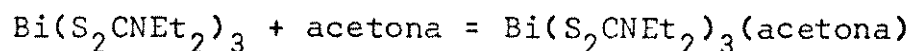
Tabela 14 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
16,41	7,38	-1,55
21,35	9,61	-1,99
73,58	33,12	-6,95
79,92	35,98	-7,45

$$\Delta_{17}H_m^\ominus = -(20,83 \pm 0,08) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

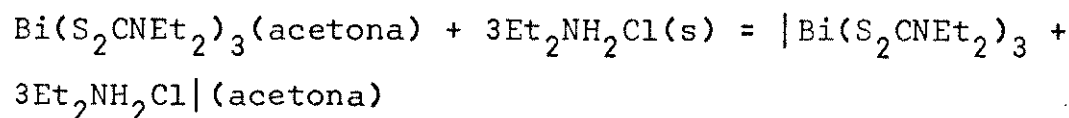
Tabela 15 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,15	0,63	0,38
7,18	1,09	0,64
9,41	1,43	0,79
10,68	1,63	0,91
12,09	1,85	1,03

$$\Delta_{18}H_m^\ominus = (56,19 \pm 0,66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

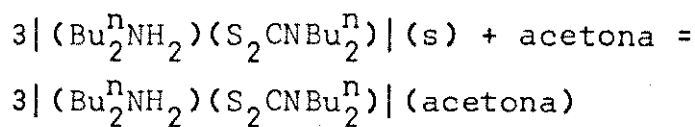
Tabela 16 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
2,09	1,90	0,57
3,61	3,29	0,96
4,73	4,32	1,27
5,37	4,91	1,46
6,13	5,60	1,65

$$\Delta_{19}H_m^\ominus = (29,51 \pm 0,10) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

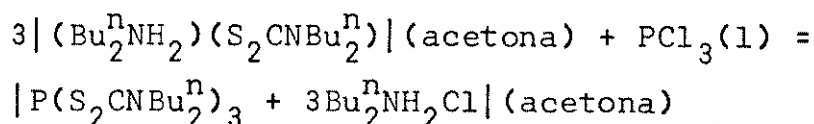
Tabela 17 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$Q_{\text{obs}} / \text{J}$
36,80	11,00	7,51
61,48	18,39	12,48
80,54	24,09	16,31
96,32	28,81	20,19
117,35	35,10	24,00

$$\Delta_{22} H_m^{\ominus} = (68,65 \pm 0,45) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

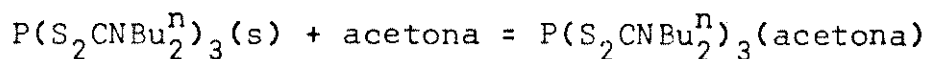
Tabela 18 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$Q_{\text{obs}} / \text{J}$
5,04	3,67	-12,51
8,42	6,13	-22,00
11,03	8,03	-29,35
13,19	9,60	-34,51
16,07	11,70	-40,68

$$\Delta_{22} H_m^{\ominus} = -(355,13 \pm 3,76) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

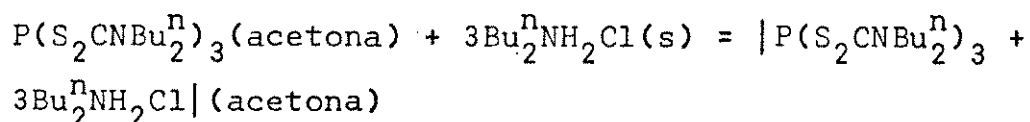
Tabela 19 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
10,01	1,55	0,80
12,42	1,93	1,01
13,00	2,02	1,15
18,47	2,87	1,52
20,19	6,04	3,12

$$\Delta_{23}H_m^\ominus = (52,29 \pm 0,67) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

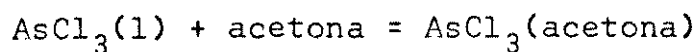
Tabela 20 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
7,72	4,66	0,98
9,58	5,79	1,16
10,03	6,06	1,22
14,25	8,61	1,72
15,57	9,40	1,98

$$\Delta_{24}H_m^\ominus = (20,47 \pm 0,25) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

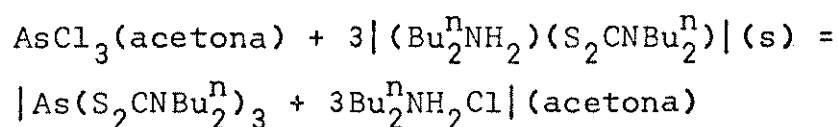
Tabela 21 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
19,76	10,90	-0,77
21,80	12,02	-0,83
22,98	12,67	-0,85
23,30	12,85	-0,88
26,05	14,37	-1,02
56,92	31,40	-2,25

$$\Delta_{26}H_m^\ominus = -(7,10 \pm 0,06) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

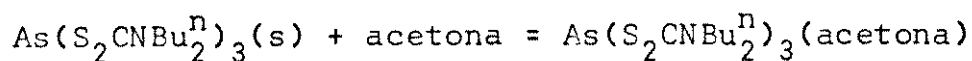
Tabela 22 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
109,23	32,67	-13,50
120,51	36,05	-15,16
127,03	37,99	-15,73
128,79	38,53	-15,80
144,00	43,08	-17,91

$$\Delta_{27}H_m^\ominus = -(41,47 \pm 0,16) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

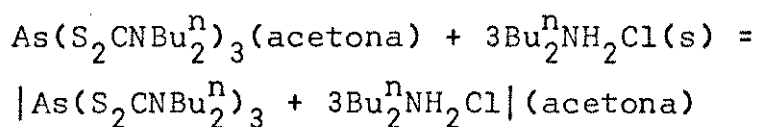
Tabela 23 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
14,00	20,36	1,11
21,47	31,23	1,60
21,87	31,81	1,62
33,10	48,14	2,44
37,02	53,84	2,74

$$\Delta_{28}H_m^\ominus = (51,07 \pm 0,04) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

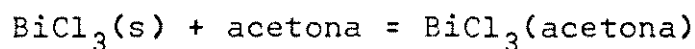
Tabela 24 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
10,11	6,11	1,09
15,50	9,37	1,60
15,79	9,54	1,73
23,90	14,44	2,52
26,73	16,15	2,97

$$\Delta_{29}H_m^\ominus = (17,87 \pm 0,24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

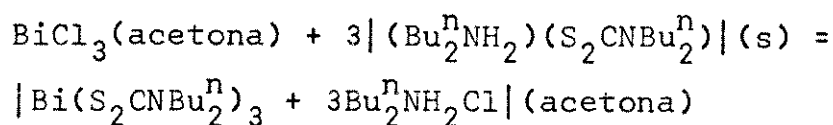
Tabela 29 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,46	2,68	-0,79
10,24	3,25	-0,96
21,18	6,72	-2,01
22,95	7,07	-2,11
26,04	8,26	-2,58
26,14	8,29	-2,61

$$\Delta_{36}H_m^\ominus = -(30,66 \pm 0,35) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

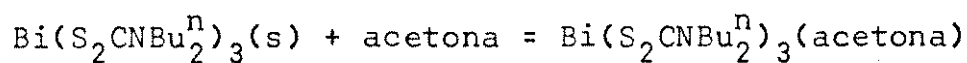
Tabela 30 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
26,92	8,05	-1,23
32,58	9,75	-1,51
67,39	20,16	-3,25
73,03	21,85	-3,47
82,86	24,79	-3,95
83,14	24,87	-4,01

$$\Delta_{37}H_m^\ominus = -(15,97 \pm 0,08) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

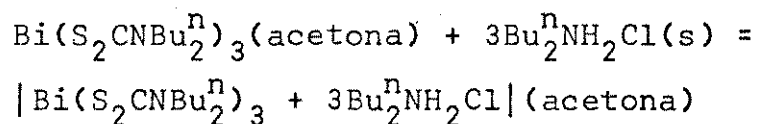
Tabela 31 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,11	1,59	0,90
16,47	2,00	1,15
26,91	3,27	1,86
30,24	3,68	2,07
34,39	4,18	2,79

$$\Delta_{38}H_m^\ominus = (60,31 \pm 2,42) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

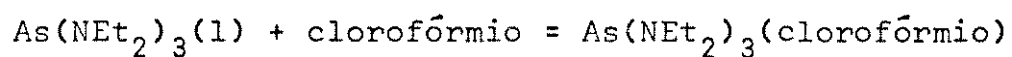
Tabela 32 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
7,92	4,79	0,90
9,95	6,01	1,08
16,26	9,82	1,79
18,27	11,04	2,01
20,78	12,56	2,23

$$\Delta_{39}H_m^\ominus = (18,06 \pm 0,13) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

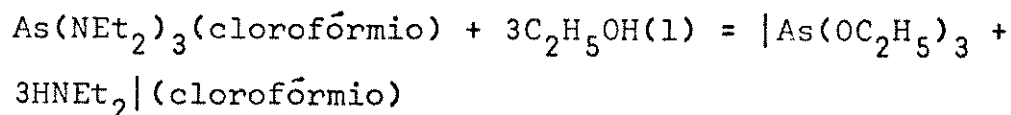
Tabela 33 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
24,56	8,43	-9,66
28,70	9,86	-11,30
32,36	11,12	-12,74
34,66	11,91	-13,69
50,95	17,51	-20,05

$$\Delta_{41}H_m^\ominus = -(114,62 \pm 0,08) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

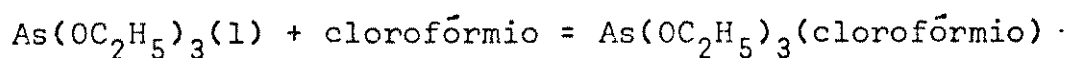
Tabela 34 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
11,64	25,30	2,57
13,61	29,59	2,92
15,34	33,35	3,22
16,43	35,72	3,55
24,16	52,52	5,05

$$\Delta_{42}H_m^\ominus = (9,78 \pm 0,09) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

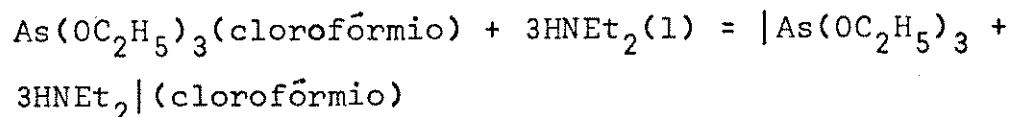
Tabela 35 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,37	6,37	-0,78
17,54	8,35	-1,03
30,86	14,70	-1,98
40,18	19,14	-2,47
42,47	20,23	-2,80

$$\Delta_{43}H_m^\ominus = -(13,30 \pm 0,25) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

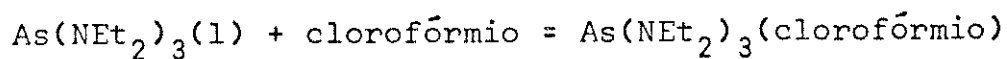
Tabela 36 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,97	19,10	-3,17
18,33	25,06	-4,10
32,25	44,09	-7,51
41,99	57,41	-9,79
44,38	60,68	-10,32

$$\Delta_{44}H_m^\ominus = -(16,97 \pm 0,09) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

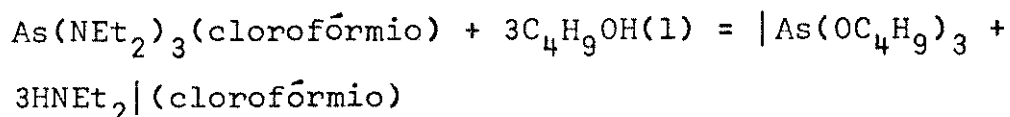
Tabela 37 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
27,95	9,60	-10,99
36,24	12,45	-14,32
45,85	15,75	-18,04
53,91	18,53	-21,21
67,06	23,04	-26,39
95,78	32,91	-37,69

$$\Delta_{46}H_m^\ominus = -(114,55 \pm 0,05) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

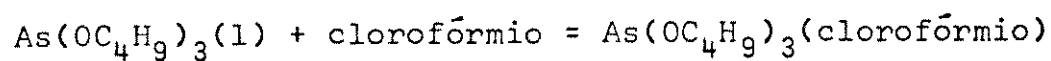
Tabela 38 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
21,35	28,80	2,29
27,68	37,34	2,99
35,02	47,25	3,69
41,19	55,57	4,61
51,22	69,10	5,51
73,18	98,73	7,90

$$\Delta_{47}H_m^\ominus = (8,01 \pm 0,05) \text{ kJ.mol}^{-1}$$

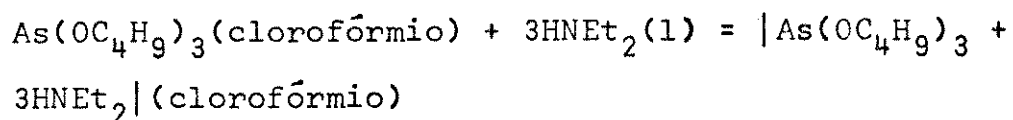
Tabela 39 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
52,66	17,91	-8,93
74,78	25,43	-11,89
75,28	25,60	-11,96
109,42	37,21	-18,60
162,50	55,26	-27,35

$$\Delta_{48}H_m^\ominus = -(49,03 \pm 0,61) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 40 - Variação da entalpia do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
39,30	53,73	-23,01
55,80	76,29	-31,10
56,17	76,79	-31,48
81,65	111,63	-46,56
121,26	165,79	-67,99

$$\Delta_{49}H_m^\ominus = -(41,23 \pm 0,24) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

7. APÊNDICE B

Dados das medidas de entalpia padrão molar de fusão dos quelatos obtidas através de calorimetria diferencial exploratória.

Notações usadas nas tabelas:

R = potência (mcal/s)

S = velocidade do papel de registro (mm/min)

TA = taxa de aquecimento (K/min)

A = área dos picos de transição (cm²)

m = massa (mg)

Tabela 1 - Determinação da entalpia padrão molar média de fusão de $P(S_2CNEt_2)_3$ a 404K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{fus} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10	40	40	0,60	1,70	40,23
10	40	40	0,51	1,22	38,43
10	40	40	1,00	2,36	40,34
$\Delta_{fus} H_m^\ominus = (39,67 \pm 1,15) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$					

Tabela 2 - Determinação da entalpia padrão molar média de fusão de $\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ a 416K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10	40	40	4,30	2,23	32,83
10	40	40	3,50	1,73	34,43
10	40	40	4,24	2,08	34,71
10	40	40	3,93	1,90	35,22
10	40	40	3,88	1,98	33,31

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = (34,10 \pm 1,00) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 3 - Determinação da entalpia padrão molar média de fusão de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ a 411K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10	40	40	0,62	2,56	32,05
10	40	40	0,59	2,51	31,05
10	40	40	0,66	2,81	31,07
10	40	40	0,67	2,69	33,30
10	40	40	0,57	2,40	29,78

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = (31,45 \pm 1,31) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 4 - Determinação da entalpia padrão molar média de fusão de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ a 467K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
10	40	40	0,82	3,68	34,03
10	40	40	0,81	3,76	32,91
10	40	40	0,73	3,47	32,12
10	40	40	0,70	3,36	32,72
10	40	40	0,81	3,64	35,67

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = (33,49 \pm 1,40) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 5 - Determinação da entalpia padrão molar média de fusão de $\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^{\text{n}})_3$ a 374K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5	10	40	1,25	2,56	34,30
5	10	40	2,40	4,76	35,97
5	10	40	2,11	4,21	35,75
5	10	40	1,81	3,62	36,70

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = (35,60 \pm 1,01) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 6 - Determinação da entalpia padrão molar média de fusão de $\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ a 397K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5	10	40	1,52	3,86	30,00
5	10	40	1,26	3,04	31,58
5	10	40	1,10	2,75	30,49
5	10	40	1,29	3,10	31,73

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = (30,95 \pm 0,84) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 7 - Determinação da entalpia padrão molar média de fusão de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ a 343K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5	10	40	1,46	3,18	37,39
5	10	40	2,03	4,40	37,57
5	10	40	1,80	4,04	36,28
5	10	40	1,34	2,89	37,73

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = (37,24 \pm 0,66) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

Tabela 8 - Determinação da entalpia padrão molar média de fusão de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ a 367K.

R	TA	S	A	m	$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
5	10	40	1,15	3,30	31,73
5	10	40	1,16	3,62	29,19
5	10	40	1,47	4,13	32,42
5	10	40	0,86	2,62	29,88

$$\Delta_{\text{fus}} H_m^\ominus = (30,80 \pm 1,52) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

8. APÊNDICE C

Dados das medidas de capacidades caloríficas padrão dos quelatos obtidas através de calorimetria diferencial exploratória.

Notações usadas nas tabelas:

R = potência (mcal/s)

S = velocidade do papel de registro (mm/min)

TA = taxa de aquecimento (K/min)

m = massa (mg)

Y' = deslocamento da safira (cm)

Y = deslocamento da amostra (cm)

Tabela 1 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $P(S_2CNEt_2)_3$ em fase sólida a 395K.

R	TA	S	m	Y'	Y	C_p^θ $\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
5	10	40	7,29	5,30	2,05	0,722
5	10	40	7,01	5,35	2,00	0,725
5	10	40	5,13	5,30	1,50	0,751

$$\bar{C}_p^\theta (s) = (0,732 \pm 0,022) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 2 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $P(S_2CNEt_2)_3$ em fase líquida a 475K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	7,29	3,20	1,50	0,959
5	10	40	7,01	3,20	1,45	0,964
5	10	40	5,13	3,20	1,05	0,953

$$\bar{C}_p^\ominus (l) = (0,959 \pm 0,007) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}.$$

Tabela 3 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $As(S_2CNEt_2)_3$ em fase sólida a 395K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	3,23	5,80	0,70	0,555
5	10	40	2,79	5,80	0,60	0,551
5	10	40	2,84	5,85	0,60	0,537

$$\bar{C}_p^\ominus (s) = (0,548 \pm 0,013) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 4 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{As}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ em fase líquida a 430K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	3,23	5,90	1,00	0,819
5	10	40	2,79	5,95	0,90	0,846
5	10	40	2,64	6,00	0,90	0,886

$$\bar{C}_p^\ominus (l) = (0,850 \pm 0,047) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 5 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ em fase sólida a 375K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	2,51	5,90	0,60	0,642
5	10	40	2,81	5,85	0,65	0,626
5	10	40	2,40	5,70	0,55	0,637

$$\bar{C}_p^\ominus (s) = (0,635 \pm 0,011) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 6 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ em fase líquida a 425K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	2,51	5,80	0,80	0,930
5	10	40	2,81	5,85	0,90	0,926
5	10	40	2,40	5,70	0,75	0,927

$$\bar{C}_p^\ominus (l) = (0,928 \pm 0,003) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 7 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ em fase sólida a 390K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	3,36	5,60	0,75	0,745
5	10	40	3,76	5,70	0,85	0,741
5	10	40	3,68	5,70	0,80	0,713

$$\bar{C}_p^\ominus (s) = (0,733 \pm 0,024) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 8 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$ em fase líquida a 485K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	3,68	5,70	1,40	1,378
5	10	40	3,36	5,60	1,25	1,372
5	10	40	3,76	5,70	1,40	1,349

$$\bar{C}_p^\ominus (l) = (1,366 \pm 0,021) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 9 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{P}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ em fase sólida a 360K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	4,76	5,35	1,40	0,965
5	10	40	4,21	5,40	1,30	1,005
5	10	40	3,62	5,30	1,00	0,915

$$\bar{C}_p^\ominus (s) = (0,962 \pm 0,064) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 10 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $P(S_2CNBu_2^n)_3$ em fase líquida a 390K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	4,76	5,75	1,60	1,076
5	10	40	4,21	5,70	1,50	1,151
5	10	40	3,62	5,65	1,20	1,080

$$\bar{C}_p^\ominus(1) = (1,102 \pm 0,059) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 11 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $As(S_2CNBu_2^n)_3$ em fase sólida a 390K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	2,75	5,75	0,70	0,871
5	10	40	3,04	5,80	0,80	0,892
5	10	40	3,86	5,60	0,90	0,819

$$\bar{C}_p^\ominus(s) = (0,861 \pm 0,053) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 12 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{As}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ em fase líquida a 410K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	2,75	6,00	0,90	1,102
5	10	40	3,04	6,00	0,95	1,052
5	10	40	3,86	5,90	1,20	1,064

$$\bar{C}_p^\ominus(1) = (1,072 \pm 0,037) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 13 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ em fase sólida a 335K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	4,40	5,10	1,20	1,022
5	10	40	4,04	5,10	1,15	1,067
5	10	40	2,89	5,00	0,80	1,058

$$\bar{C}_p^\ominus(s) = (1,049 \pm 0,033) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 14 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ em fase líquida a 360K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	4,40	5,35	1,55	1,320
5	10	40	4,04	5,30	1,40	1,311
5	10	40	2,89	5,30	1,00	1,308

$$\bar{C}_p^\ominus(l) = (1,313 \pm 0,008) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 15 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ em fase sólida a 360K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	3,62	5,35	0,90	1,042
5	10	40	4,13	5,30	1,05	1,075
5	10	40	2,62	5,30	0,65	1,050

$$\bar{C}_p^\ominus(s) = (1,056 \pm 0,024) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 16 - Determinação da capacidade calorífica média padrão de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$ em fase líquida a 370K.

R	TA	S	m	Y'	Y	$\frac{C_p^\ominus}{\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}}$
5	10	40	3,62	6,00	1,45	1,523
5	10	40	4,13	5,95	1,65	1,531
5	10	40	2,62	5,90	1,05	1,549

$$\bar{C}_p^\ominus(1) = (1,534 \pm 0,019) \text{ kJ.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

9. APÊNDICE D

Capacidades caloríficas padrão dos quelatos em fase gasosa.

Tabela 1 - Capacidade calorífica padrão de $P(S_2CNEt_2)_3$

T/K	$C_p^\ominus(g)/kJmol^{-1}K^{-1}$
298,15	0,419
350	0,488
400	0,549
450	0,605
503	0,661
$\bar{C}_p^\ominus(g) = (0,544 \pm 0,190) kJmol^{-1}K^{-1}$	

Tabela 2 - Capacidade calorífica padrão de $As(S_2CNEt_2)_3$

T/K	$C_p^\ominus(g)/kJmol^{-1}K^{-1}$
298,15	0,419
365	0,506
415	0,566
465	0,621
539	0,695
$\bar{C}_p^\ominus(g) = (0,561 \pm 0,211) kJmol^{-1}K^{-1}$	

Tabela 3 - Capacidade calorífica padrão de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$

T/K	$C_p^\ominus(g)/\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
298,15	0,419
380	0,525
420	0,572
490	0,648
580	0,732
$\bar{C}_p^\ominus(g) = (0,579 \pm 0,238) \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	

Tabela 4 - Capacidade calorífica padrão de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNEt}_2)_3$

T/K	$C_p^\ominus(g)/\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
298,15	0,419
390	0,537
475	0,632
510	0,668
612	0,759
$\bar{C}_p^\ominus(g) = (0,603 \pm 0,260) \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$	

Tabela 5 - Capacidade calorífica padrão de $P(S_2CNBu_2^n)_3$

T/K	$C_p^\ominus(g)/kJmol^{-1}K^{-1}$
298,15	0,612
315	0,649
390	0,804
455	0,925
515	1,028

$$\bar{C}_p^\ominus(g) = (0,804 \pm 0,354) kJmol^{-1}K^{-1}$$

Tabela 6 - Capacidade calorífica padrão de $As(S_2CNBu_2^n)_3$

T/K	$C_p^\ominus(g)/kJmol^{-1}K^{-1}$
298,15	0,612
335	0,692
380	0,784
430	0,880
512	1,023

$$\bar{C}_p^\ominus(g) = (0,798 \pm 0,321) kJmol^{-1}K^{-1}$$

Tabela 7 - Capacidade calorífica padrão de $\text{Sb}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$

T/K	$C_p^\ominus(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
298,15	0,612
320	0,660
365	0,754
415	0,852
502	1,007

$$\bar{C}_p^\ominus(\text{g}) = (0,777 \pm 0,316) \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$

Tabela 8 - Capacidade calorífica padrão de $\text{Bi}(\text{S}_2\text{CNBu}_2^n)_3$

T/K	$C_p^\ominus(\text{g})/\text{kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$
298,15	0,612
325	0,671
395	0,813
485	0,978
516	1,029

$$\bar{C}_p^\ominus(\text{g}) = (0,821 \pm 0,366) \text{ kJmol}^{-1}\text{K}^{-1}$$