

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde
à redação final da tese
defendida por M. R. M. C. S.
e aprovada pela Comissão
Julgadora.
Campes, 8 de março de 1985
Claudio Airolidi*

ESTUDO TERMOQUÍMICO DE ADUTOS DE URÉIA COM
HALETOS DE ZINCO, CÁDMIO E MERCÚRIO. COR-
RELAÇÃO COM DERIVADOS DA URÉIA E CÁLCULO DA
ENTALPIA DE LIGAÇÃO CÁLCIO-OXIGÊNIO NO ADU-
TO $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$.

Tese de Mestrado

MARIA RITA DE MORAIS CHAVES SANTOS

Orientador: Prof. Dr. Claudio Airolidi

MARÇO
1985

Aos meus pais e meus irmãos
que com amor, compreensão
e confiança me apoiaram em
toda minha caminhada.

Com amor e carinho ao meu
esposo e amigo Luiz Júnior
pelo estímulo e compreensão
e a meu filho Rodrigo Luiz
por tantas alegrias.

Ao nosso bom Deus, por tudo...

*A minha sogra Maria do Socorro
por todo apoio e carinho.*

*Em especial a meu irmão Antonio
Morais pelo apoio em meus estudos.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Claudio Airoidi pela escolha do tema, orientação e incentivo durante todas as etapas de realização desta tese;
- A Universidade Federal do Piauí, pela liberação para a realização deste trabalho;
- A Direção do Instituto de Química da UNICAMP pelas facilidades concedidas;
- A Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - (CAPES), pela Bolsa de Estudos concedida;
- Aos Professores Drs. Aécio Pereira Chagas e José de Alencar Simoni, pelas discussões e sugestões;
- Aos Professores José Wilson Campos Batista e Antonio Macedo de Santana, da Universidade Federal do Piauí pela confiança e incentivo;
- Ao meu esposo Luiz Júnior pelas discussões, sugestões e apoio integral na realização desta tese;
- Ao Amigo Afonso Sena Gonçalves pelas discussões e sugestões;
- Aos colegas e funcionários do Departamento de Química da FUFPI pela amizade;
- A Sra. Neusa M.C. Moraes e pela ajuda técnica e amizade;
- A Cássia, Beth e Carmen pela ajuda técnica;
- Ao Prof. Marcos Nogueira Eberlin pela ajuda na interpretação dos espectros de massa;
- Aos amigos e Colegas Cecília, Creuza, Beth, Gouveia, Moreira e Rosa Lina;
- A Srta Ana Lúcia Dias pelo trabalho datilográfico e a Eliane pelos desenhos;
- Aos professores e funcionários do Instituto de Química, pela amizade.

ÍNDICE

	pag.
1. INTRODUÇÃO.....	01
2. OBJETIVOS.....	11
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	13
3.1. Preparação e Purificação das Substâncias.....	13
3.1.1. Purificação dos Solventes.....	13
3.1.2. Purificação do Ligante.....	14
3.1.3. Preparação e Purificação dos Haletos Metálicos.....	14
3.1.4. Preparação dos Adutos.....	16
3.2. Caracterização dos Adutos.....	21
3.2.1. Análise dos Metais.....	21
3.2.2. Ponto de Fusão.....	22
3.2.3. Análise Termogravimétrica.....	23
3.2.4. Espectrometria de Massa.....	23
3.2.5. Espectroscopia de Infravermelho.....	23
3.2.6. Calorimetria em Solução.....	23
4. RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO DOS ADUTOS.....	32
4.1. Aspectos Físicos dos Compostos.....	32
4.2. Análise dos Metais.....	32
4.3. Intervalos de Fusão/Decomposição.....	33
4.4. Espectrometria de Massa.....	35
4.5. Análise Termogravimétrica.....	35
4.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho.....	40
5. DETERMINAÇÕES TERMOQUÍMICAS: RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	54
5.1. Entalpia Padrão de Dissolução.....	54
5.2. Entalpia Padrão da Reação Ácido-Base ($\Delta H_R^\ominus$).....	56
5.3. Entalpia Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta H_R^\ominus$).....	59

	pag.
5.4. Entalpia Padrão de Decomposição dos Adutos ($\Delta H_D^\ominus$).....	60
5.5. Entalpia Padrão Reticular dos Adutos ($\Delta H_M^\ominus$).....	60
5.6. Entalpia Padrão da Ligação Metal-Oxigênio ($\bar{D}(M-O)$)...	62
6. ENTALPIA DA LIGAÇÃO METAL LIGANTE NO ADUTO $CaBr_2 \cdot 6U$	69
6.1. Part Experimental.....	72
6.2. Resultados e Discussões.....	73
6.3. Conclusão.....	75
7. CONCLUSÕES GERAIS.....	77
8. APÊNDICE.....	79
9. BIBLIOGRAFIA.....	96

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

U	- uréia
ETU	- etilenouréia
DA	- diacetamida
DMA	- N,N-dimetilacetamida
TMU	- tetrametiluréia
DMU	- N,N'-dimetiluréia
MU	- metiluréia
$\Delta H_R^\ominus$	- variação de entalpia padrão de reação "ácido-base"
$\Delta H_f^\ominus$	- variação de entalpia padrão de formação
$\Delta H_D^\ominus$	- variação de entalpia padrão de decomposição
$\Delta H_M^\ominus$	- variação de entalpia padrão reticular
$\Delta H_{sub}^\ominus$	- variação de entalpia padrão de sublimação
$\ominus$	- função padrão
DMF	- N,N-dimetilformamida
L	- ligante
pm	- picometro
ν	- frequência
s	- sólido
g	- gasoso
l	- líquido
n	- quantidade de substância
T	- temperatura termodinâmica
P	- pressão termodinâmica
K	- Kelvin
t	- tempo
R	- constante Universal de Gases
kJ	- quilojoule

sol. - solução

m - massa da substância

Q_{obs} - efeito térmico observado

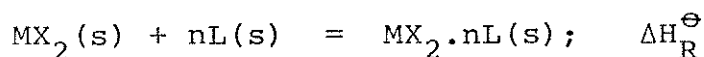
$\Delta H_i^\ominus$ - variação de entalpia padrão de dissolução

$\Delta U_c^\ominus$ - entalpia padrão de combustão

SUMÁRIO

Os adutos $\text{ZnX}_2 \cdot n\text{U}$ ($n = 2$ e $X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I), $\text{CdX}_2 \cdot n\text{U}$ ($n = 1, X = \text{Cl}, \text{Br}$ e I e $n = 2, X = \text{Br}$ e I), $\text{HgX}_2 \cdot n\text{U}$ ($n = 1, X = \text{Cl}$ e Br e $\text{U} = \text{uréia}$), foram estudados termoquimicamente, sendo que os mesmos foram caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, análise termogravimétrica, espectrometria de massa e espectroscopia na região do infravermelho.

As entalpias de dissolução dos adutos, sais e ligante, foram obtidas por calorimetria em solução. A partir destes dados determinou-se a variação de entalpia padrão da reação em fase condensada.



As entalpias padrão de formação dos adutos foram calculadas a partir dos dados de $\Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$ e das entalpias padrão de formação dos sais e ligante. Foram também calculadas as entalpias de decomposição ($\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}$), entalpia reticular ($\Delta H_{\text{M}}^{\ominus}$) e estimadas as entalpias de ligação metal-oxigênio.

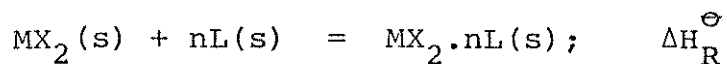
A sequência $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$ para acidez destes metais foi estabelecida a partir dos resultados termoquímicos.

Foi calculada a entalpia reticular do aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$ a partir de dados cristalográficos, que através de ciclo termoquímico conveniente possibilitou a obtenção da entalpia da ligação cálcio-oxigênio. Este resultado foi usado com o intuito de se comprovar a hipótese estabelecida para a entalpia da ligação metal-ligante.

SUMMARY

The adducts $\text{ZnX}_2 \cdot n\text{U}$ ($n = 2$ and $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I), $\text{CdX}_2 \cdot n\text{U}$ ($n = 1, \text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ and I and $n = 2, \text{X} = \text{Br}$ and I), $\text{HgCl}_2 \cdot n\text{U}$ ($n = 1, \text{X} = \text{Cl}$ and Br and $\text{U} = \text{urea}$), were studied thermochemically and they were characterized by elemental analysis, melting point, thermogravimetric analysis, mass spectrometry and infrared spectroscopy.

The enthalpies of dissolution of the adducts, salts and ligand were obtained by calorimetry in solution. From these data, the variation of the standard enthalpy of the reaction in condensed phase was determined.



The standard enthalpies of formation of adducts were calculated from the $\Delta H_{\text{R}}^{\ominus}$ data and from the standard enthalpies of formation of salts and ligand. The enthalpies of decomposition ($\Delta H_{\text{D}}^{\ominus}$) as well as the lattice enthalpies of the metal-oxygen bond estimated.

The sequence $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$ for acidity of these metals was established from the thermochemical results.

The lattice enthalpy of the adduct $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$ was calculated from the crystallographic thermochemical cycle, made it possible to obtain the calcium-oxygen bond enthalpy. This result was used with the purpose of confirming the established hypothesis for metal-ligand bond enthalpy.

1. INTRODUÇÃO

O grupo IIB da tabela periódica é constituído pelos elementos zinco, cádmio e mercúrio e suas estruturas eletrônicas são $3d^{10}4s^2$, $4d^{10}5s^2$ e $5d^{10}6s^2$ respectivamente. Estes elementos apresentam geralmente estado de oxidação (II), em todos os seus compostos, exceto o mercúrio que aparece também no estado de oxidação (I), na forma de íon Hg_2^{2+} (1,2). Os íons divalentes $M(II)$, adquirem configuração eletrônica d^{10} , e na formação de seus compostos não sofrem efeito de estabilização por campo cristalino. Assim, a estereoquímica de seus compostos é determinada por outros fatores, tais como, tamanho do átomo metálico, força eletrostática e força da ligação covalente (1,2).

Todos os elementos deste grupo formam haletos (fluoretos, cloretos, brometos e iodetos). As estruturas dos haletos de zinco e cádmio são relativamente iônicas, enquanto que os haletos de mercúrio são tipicamente covalentes, fato este que se reflete claramente na solubilidade dos mesmos em solventes polares, notando-se a sequência $Zn > Cd > Hg$ (2). Os haletos de zinco (cloreto, brometo e iodeto) e também o iodeto de mercúrio (vermelho), apresentam estrutura tetraédrica, onde o íon metálico está ligado a quatro haletos e cada haleto coordenado a dois átomos metálicos (3). Os haletos de cádmio (cloreto, brometo e iodeto), formam estruturas octaédricas, onde cada átomo de cádmio coordena-se a seis haletos e cada haleto coordena-se a três átomos de cádmio. O iodeto de cádmio apresenta estrutura em camadas hexagonais compostas de iodetos mantidas ligadas por pontes de halo-

gênio, e os íons metálicos em forma octaédrica ocupam os espaços entre as camadas de iodetos (3). Cloreto e brometo de mercúrio formam estruturas octaédricas distorcidas (3).

Ao formar compostos de coordenação a partir dos haleto-
tos acima citados, o ligante pode romper algumas pontes de haleto
ou, em caso extremo, romper todas as ligações metal-haleto, tornando o metal envolvido apenas por ligantes, resultando um composto iônico.

Nas reações de formação de compostos de coordenação os íons zinco(II), cádmio(II) e mercúrio(II) funcionam como ácidos de Lewis (receptores de elétrons). O zinco tem comportamento de ácido duro, formando fortes ligações com fluor e oxigênio. O mercúrio por outro lado tem caráter de ácido mole, onde liga-se fortemente com bases moles, como halogênios e bases contendo átomos doadores como nitrogênio, fósforo ou enxofre. O cádmio apresenta comportamento intermediário entre o zinco e mercúrio (4,5).

Adutos, complexos moleculares ou ainda compostos de adição, são compostos resultantes da interação entre um haleto metálico (ácido) e uma molécula neutra, doadora de um par de elétrons não ligante (base) que segundo Lewis é classificada como uma reação ácido-base ou reação doador-receptor (6-9).

Os elementos da família do zinco formam adutos com vários tipos de ligantes, sendo que mais comumente formam compostos com ligantes contendo oxigênio e enxofre como átomos doadores (10). A química estrutural destes adutos tem despertado grande interesse nos últimos anos, principalmente devido à importância do tipo de ligação formada nos referidos adutos. Desta forma, a partir do método de difração de raio-X e espectroscopia vibra-

cional, muitos destes adutos tiveram suas estruturas estabelecidas; fato este que vem esclarecendo, em muito, o comportamento químico destes átomos.

Berni e colab.(11) estabeleceram com base em estudos de difração de raio-X, a estrutura tetraédrica para o aduto oxigênio doador, $\text{ZnCl}_2(\text{ETU})$, no qual o íon Zn(II) está ligado a dois átomos de cloro e a dois oxigênios da molécula ligante. Com piridina e piridinas substituídas o zinco forma compostos do tipo $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{L}$ e $\text{ZnX}_2 \cdot 3\text{L}$ e $\text{ZnX}_2 \cdot 4\text{L}$ (L = ligante e X = Cl , Br , I ou NCS), onde o íon é tetra, penta e hexa-coordenado (12,13).

O cádmio, assim como zinco, forma adutos com uma grande variedade de ligantes, principalmente com moléculas contendo os átomos oxigênio, nitrogênio e enxofre como doadores, provocando o aparecimento de estruturas tetraédricas e octaédricas preferencialmente, dentre os quais podemos citar os adutos octaédricos $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{U}$ (14) e $\text{CdCl}_2 \cdot \text{MU}$ (15).

Pode-se dizer que a uréia já foi estudada em quase todos os aspectos importantes (estrutural, energético, funcional, etc.). Este interesse por essa molécula e também por outras amidas, de um modo geral, está relacionado sem dúvida à sua relevância como modelo nas investigações sobre a química dos peptídicos, das proteínas e também no uso como solvente (16,17).

A uréia teve seu calor de combustão determinado por Huffman (18), como parte de um estudo sobre as propriedades térmicas de compostos orgânicos de interesse fisiológico. Seu momento de dipolo, foi inicialmente calculado por Bergmann e Weizmann(19), os quais obtiveram o valor de 8,6 em dioxano. Este valor por apresentar grande discrepância com relação as outras amidas e uréias

substituídas, foi posteriormente recalculado por Kumler e Fohle (20), que obtiveram o valor de 4,56 em dioxano. Estes últimos autores explicaram a diferença do valor inicial, pelo fato de que o primeiro valor foi obtido por uma única medida e em solução muito diluída. Kumler e Fohlen recalcularam também o momento de dipolo da tiouréia e concluíram a partir dos dados obtidos para os dois compostos, que há uma contribuição de 20-30% dos híbridos de ressonância com separação de cargas e que nas moléculas substituídas as duas formas híbridas com separação de cargas não tem a mesma energia; daí o momento de dipolo destas substâncias serem menores com relação as moléculas não substituídas.

A uréia foi o primeiro composto orgânico a ter sua estrutura investigada pelo método de difração de raio-X (20). Estes primeiros estudos estruturais foram concordantes em propor um sistema molecular tetragonal com grupo espacial $D_{2d}^3 - P\bar{4}_21$ e com unidade de cela contendo duas moléculas de $CO(NH_2)_2$ (21).

A planaridade da molécula da uréia foi estabelecida por Keller (22) e por Waldran e Badger (23) por estudos de espectroscopia infravermelho com radiação polarizado. Posteriormente a planaridade da molécula foi verificada por estudo de ressonância magnética protônica (RMP), por Andrew e Hundenan (24). Vaughan e Donoheu (21) obtiveram por método cristalográfico, usando transformação de Fourier, as distâncias interatômicas e propuseram as estruturas ressonantes (I), (II) e (III) para a molécula de uréia.

Explicaram estes autores, que as distâncias das ligações nitrogênio-oxigênio (299 e 304 pm), correspondem a ligações fracas, desde que são consideravelmente maiores que as distâncias $N \cdots O$ (270 e 290 pm), encontradas nos aminos ácidos, e atribuí-

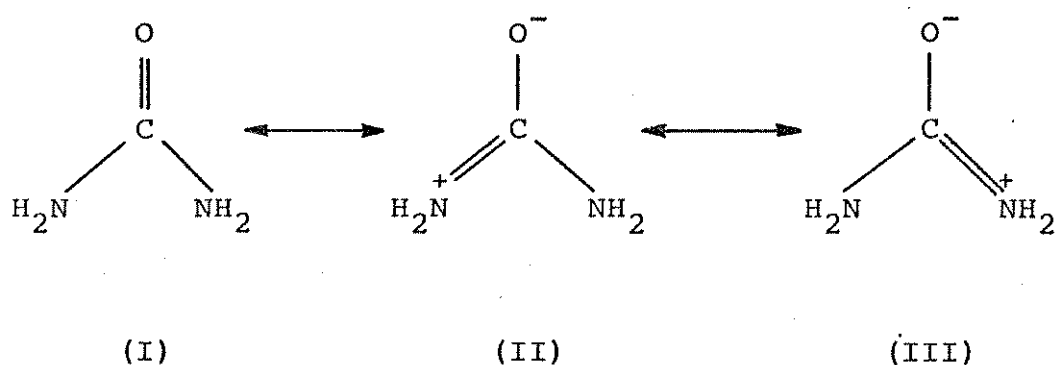


Figura 1 - Estruturas Ressonantes da uréia.

ram este aumento de comprimento de ligação à contribuição das pontes de hidrogênio, formadas pelo oxigênio da molécula e à contribuição da ressonância.

Em recente estudo cristalográfico da uréia, Sklar e colab. (25) observaram um decréscimo nas dimensões da cela unitária, decorrente da diminuição das ligações de hidrogênio intermoleculares, quando a molécula é mantida a baixa temperatura (-140°C). Em data posterior, as distâncias interatômicas e parâmetros de movimento térmico, foram redeterminados por Caron e Donohue (26).

Em termos de capacidade ligante, a uréia liga-se tanto pelo oxigênio carbonílico como pelo nitrogênio amídico, dependendo do comportamento dos átomos metálicos receptores. Esta capacidade de ligante é um reflexo das características dos grupos doadores da molécula. A uréia é constituída por um grupo carbonílico e dois grupos amídicos. No grupo carbonílico, o átomo de carbono com hibridação sp^2 apresenta ângulos internos N-C-O e N-C-N de 121° e 118°, respectivamente (26). O par de elétron não ligante do oxigênio é responsável por muitas propriedades físicas de substâncias

como os ácidos carboxílicos e as amidas. Desta forma amidas simples, exceto a formamida, são sólidas à temperatura ambiente, devido às interações intermoleculares por ligação de hidrogênio (27).

Uma completa investigação do espectro infravermelho da molécula da uréia foi efetuado por Stewart (28). Posteriormente, Badger e Waldran (29), fizeram uma análise mais criteriosa do espectro da molécula na região de 3000 cm^{-1} .

Para complementarmos os dados termoquímicos envolvendo a molécula de uréia, devemos dizer que mais recentemente foi calculada a entalpia de combustão (30) e a entalpia de fusão (31).

A primeira citação sobre adutos de uréia aparece na literatura em 1857 (32) com os adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{U}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$ e $\text{CuCl}_2 \cdot \text{U}$. Em revisão bibliográfica sobre oxo-compostos Lindqvist (6) cita os adutos acima mencionados como os pioneiros na história deste ramo da química. Somente em 1957, surgiram novos compostos de uréia, desta feita com sais de mercúrio, na tentativa de explicar as ligações químicas destes compostos (33).

Belladen e Ciampa (34), isolaram e caracterizaram adutos de uréia com sais de cádmio e explicaram a formação destes adutos em termos da teoria de Werner, a qual estava muito em evidência na época. Um estudo mais sistemático com objetivo de estabelecer as dimensões das celas unitárias de adutos de uréia com cloreto de zinco, cádmio e mercúrio foi desenvolvido por Nardelli e colab. (35). A estrutura octaédrica para o aduto $\text{CdCl}_2 \cdot 2\text{U}$ foi determinada por Nardelli e colab. (14) por método de difração de raio-X.

Penland e colab. (36) em análise dos espectros infravermelho de alguns adutos de uréia, estabeleceram que a ligação metal-nitrogênio ocorre nos adutos de Pt(II) e Pd(II) (ácidos moles),

e que a ligação metal-oxigênio ocorre nos adutos de Cr(III), Fe(III), Zn(II) e Cu(II) (ácidos duros).

É fato já confirmado que muitos metais são constituintes de substâncias importantes em processos biológicos. O conhecimento da estrutura de uma molécula biológica é essencial no esclarecimento de seu aspecto funcional. Deste fato vem o grande interesse na determinação estrutural de metaloproteínas e metaloenzimas, bem como de complexos metálicos com ligantes contendo átomos doadores do grupo VA e VIA da tabela periódica (37). Podemos avaliar a importância da ligação metal-ligante nestas substâncias ao citarmos que na DNA polimerase a replicação do DNA depende da formação da ligação Zn-O (38,39).

Lebioda (40), com o objetivo de estabelecer a preferência geométrica da ligação cátion-uréia, preparou vinte e seis adutos de uréia com metais alcalinos, alcalinos terrosos, de transição, lantanídeos e actinídeos. Todas as estruturas estudadas por este autor, comprovam que a uréia coordena-se ao metal através do átomo de oxigênio, apresentando apenas uma situação pouco comum no composto $[\text{Co}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4](\text{NO}_3)_2$, onde a uréia atua como ligante bidentado. Neste caso a uréia está ligada a dois cátions através do átomo de oxigênio e de um nitrogênio amídico. O composto é instável e em presença de água transforma-se no composto $[\text{Co}(\text{CO}(\text{NH}_2)_2)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, em que a uréia é um ligante monodentado. A maior parte das estruturas estudadas por este autor são de cátions divalentes e a geometria preferencial da ligação cátion-ligante foi analisada em termos dos ângulos ψ e θ . A distribuição espacial da molécula da uréia é mostrada na figura 2, conforme referência (40), juntamente com a projeção dos ângulos C-O-M^{2+} , e o plano da mo-

lécua, onde ψ é o ângulo entre a ligação $M^{2+}-O$ e o plano da molécula da uréia. Concluiu este autor que pouca dependência existe entre os ângulos $C=O \cdots M^{2+}$ e a distância $O-M^{2+}$.

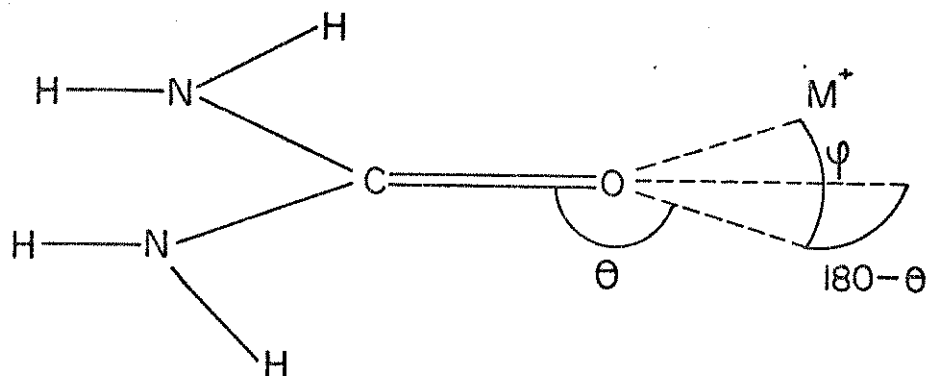


Figura 2 - Disposição da molécula de uréia na ligação com metal.

Antonenko e Nuger (41), prepararam e caracterizaram adutos de estequiometria 1:1, 1:2 e 1:4 com uréia e sais de metais divalentes, entre eles o $Hg(II)$ e estabeleceram por infravermelho a ligação metal-oxigênio em todos os adutos.

Recentemente Lewinski e colab. (42) estabeleceram por método cristalográfico, a estrutura octaédrica para aduto $HgCl_2 \cdot U$. Uma estrutura semelhante é esperada para o aduto de $HgBr_2$, com o mesmo ligante, muito embora não exista nenhum estudo comprovatório.

Um trabalho sistemático com adutos entre haletos da família do zinco e moléculas oxigênio doadoras vem sendo desenvolvido no IQ-UNICAMP com o objetivo principal de caracterizá-los energeticamente.

Os primeiros trabalhos dentro desta linha foram com os

ligantes trifenilfosfinóxido (43), N-(2-piridil)acetamida (44), tr benzil e trietilfosfinóxido (45), diacetamida (46) e N,N-dimetilacetamida (47). Nestes trabalhos adutos de estequiometria 1:1 1:2 com haletos de zinco, cádmio e mercúrio foram preparados e caracterizados por análise elementar, ponto de fusão, análise termogravimétrica, espectrometria de massa e espectroscopia vibracional. Como parte principal, foram obtidos por calorimetria em solução, parâmetros termoquímicos com o objetivo de obter correlação da força doadora destes ligantes e a acidez relativa dos haletos metálicos.

Assunção (48) em continuidade a este estudo, isolou e caracterizou adutos com metil, N,N'-dimetil e tetrametiluréia (MU, DMU e TMU, respectivamente). Obteve por calorimetria em solução, as entalpias de dissolução dos sais, ligantes e adutos, a partir das quais por uso de ciclos termodinâmicos apropriados calculou as entalpias de reação ácido-base ($\Delta H_R^\ominus$), entalpias de formação ($\Delta H_f^\ominus$), entalpias de decomposição ($\Delta H_D^\ominus$) e entalpia reticular ($\Delta H_M^\ominus$), para os adutos.

A força doadora de um dado ligante com relação a um receptor específico pode ser analisada em termos de $\Delta H_R^\ominus$ bem como a acidez relativa dos haletos (receptores). Para adutos de mesma estequiometria os valores de $\Delta H_R^\ominus$ têm indicado a acidez dos metais na sequência $Zn > Cd > Hg$, para monoadutos e $Zn > Cd$ para bisadutos.

Recentemente Oliveira (49) obteve parâmetros termoquímicos de adutos de zinco, cádmio e mercúrio com o ligante oxigênio doador, N,N-dimetilformamida (DMF), e correlacionou os resultados obtidos com os anteriores para os adutos de DMA (47) e TMU (48).

estabelecendo a partir de $\Delta H_R^\ominus$ a sequência de basicidade relativa destes ligantes na ordem $\text{TMU} > \text{DMA} > \text{DMF}$. Esta mesma sequência de basicidade foi obtida com haletos de antimônio e bismuto, quer nos adutos (50) ou mesmo em solução (51).

Considerando os dados obtidos até o presente momento, tendo as entalpias de formação, de decomposição e reticular, as conclusões parecem levar a estabilidade termodinâmica dos adutos, de mesma estequiometria e mesmo haleto, diminui do zinco para o mercúrio. Quando é fixado o receptor a estabilidade termodinâmica varia $\text{DMU} > \text{MU} > \text{TMU}$ (47).

Nas uréias substituídas a ordem de basicidade $\text{TMU} > \text{DMU} > \text{MU}$ para um determinado receptor, parece indicar o efeito indutivo dos grupos metilais ligados à uréia. Existe uma boa correlação das entalpias de combustão dos derivados com a uréia propriamente dita, como observamos pela equação seguinte (30),

$$-\Delta U_c(\text{uréias}) = (49,14 \times M - 2305,15) \text{ kJmol}^{-1} \quad (1)$$

onde M é massa molecular das uréias.

Em trabalho realizado com fosfinóxidos, Queiroz(52) obteve dados termoquímicos de adutos de hexametilfosforamida e tri-fenilfosfinóxido, onde a ordem de acidez dos haletos metálicos foi estabelecida, a partir dos resultados termoquímicos. Tendo em vista todos estes dados, resolvemos complementar os trabalhos anteriores com o intuito de ampliar as correlações obtidas até então, desta feita tendo a uréia como ligante.

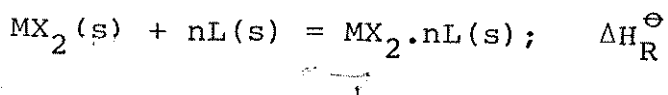
2. OBJETIVO

Este trabalho trata de adutos formados pela reação de haletos de Zn, Cd e Hg com a uréia. Este estudo se enquadra na sistemática em andamento neste Instituto, com o enfoque voltado para a caracterização energética das interações doador-receptor, que envolve estes haletos metálicos e moléculas oxo-doadoras, on de destacamos os pontos específicos.

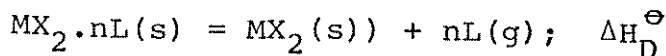
1. Preparar e caracterizar por análise elementar, ponto de fusão, análise termogravimétrica, espectroscopia infravermelho e espectrometria de massa os adutos obtidos.

2. A partir da técnica de calorimetria em solução, obter parâmetros termoquímicos relativos às seguintes reações.

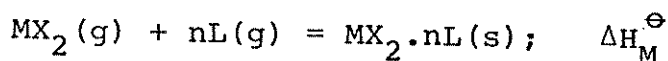
Entalpia Padrão de Reação "Ácido-Base"



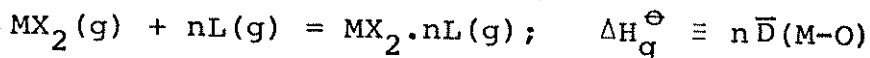
Entalpia Padrão de Decomposição



Entalpia Padrão Reticular



Entalpia Padrão da Ligação Metal-Oxigênio



ou

$$\bar{D}(M-O) = 1/n \Delta H_g^\ominus$$

Calcular a entalpia padrão de Formação dos Adutos ($\Delta H_f^\ominus$)

3. Estabelecer a partir de dados termodinâmicos obtidos, correlações, relativas à acidez dos metais e basicidade do ligante.

Correlacionar os dados deste trabalho com os dados anteriormente obtidos no sentido de complementar e ampliar às correlações anteriores.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Preparação e Purificação das Substâncias

Neste capítulo serão descritos sucintamente os métodos de purificação dos solventes utilizados na preparação dos adutos, nas medidas calorimétricas, a preparação e purificação dos haletos metálicos e ligante e o método de preparação dos adutos.

3.1.1. Purificação dos Solventes

Álcool Etílico (QUEEL e MERCK)

Para medidas calorimétricas e preparação dos adutos, foi purificado seguindo o método descrito por Vogel(53). Adicionou-se cerca de 200 g de óxido de cálcio previamente calcinado a 900°C por duas horas a 1 litro de etanol, deixou-se em repouso por 24 horas e destilou-se a 78°C .

Álcool Metílico (QUEEL)

Foi purificado e seco por método idêntico ao álcool etílico. Destilado a $64,5^{\circ}\text{C}$.

Éter Etílico (CARLO ERBA)

Foi purificado por secagem com cloreto de cálcio (cal-

cinado) por 24 horas e destilado. Posterior secagem com fitas de sódio e redistilado a $34,5^{\circ}\text{C}$ (51).

3.1.2. Purificação do Ligante

Uréia (Fisher)

Foi recristalizada em etanol anidro a -5°C , seco em linha de vácuo por 5 horas.

3.1.3. Preparação e Purificação dos Haletos Metálicos

Cloreto de Zinco

Este sal foi preparado de acordo com o método de Hamilton e Butler (54). Borbulhou-se cloreto de hidrogênio anidro, em éter etílico anidro contendo zinco metálico granulado (Baker) ao completar a reação, a solução etérea de cloreto de zinco foi filtrada em placa porosa e sob atmosfera de nitrogênio seco, para eliminar o excesso de zinco. Evaporou-se o filtrado em linha de vácuo, inicialmente a temperatura ambiente e em seguida a temperatura de 170°C , obtendo-se desta forma o produto puro.

Brometo de Zinco

Foi obtido adicionando-se lentamente e com rigorosa agitação, carbonato de zinco (Carlo Erba) a 50 ml de solução a 25°C de ácido bromídrico (Carlo Erba), até pH aproximadamente 1

gual a 4. A solução resultante foi filtrada para eliminar o excesso de carbonato e posteriormente concentrada em banho-maria. A solução concentrada de brometo de zinco foi mantida a -5°C por uma noite. Os cristais formados foram lavados com éter etílico gelado, filtrados e secos em linha de vácuo a 170°C por aproximadamente 24 horas (30).

Iodeto de Zinco

Foi utilizado o produto comercial P.A. (Carlo Erba), secando-o previamente a temperatura ambiente protegido da luz. Durante a secagem fez-se passar fluxo de nitrogênio seco de vez em quando.

Cloreto de Cádmio

O produto comercial hidratado P.A. (Carlo Erba) foi purificado de acordo com o método descrito por Christov(55). Cerca de 10g de $\text{CdCl}_2 \cdot 2\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ foi tratado com 70 ml de cloreto de acetila a temperatura ambiente, com agitação rigorosa e protegido da umidade com tubo secante de cloreto de cálcio, por 12 horas. O cloreto de acetila foi então removido por filtração em placa porosa sob atmosfera de nitrogênio seco, e o CdCl_2 sólido foi seco em linha de vácuo a 80°C durante 15 horas.

Brometo de Cádmio

Foi preparado de maneira semelhante ao brometo de zin

co, reagindo-se carbonato de cádmio P.A. (Carlo Erba), com ácido bromídrico (Carlo Erba).

Iodeto de Cádmio

Foi utilizado o produto comercial P.A. (Carlo Erba), antes porém, sendo seco em linha de vácuo por 6 horas.

Cloreto de Mercúrio e Brometo de Mercúrio

Foram utilizados os produtos comerciais P.A. (Carlo Erba e Fisher, respectivamente). Foram previamente secados em linha de vácuo por 5 horas.

Todos os haletos foram mantidos em frascos bem vedados e os iodetos protegidos da luz. Para comprovar a pureza dos produtos usados foram feitas análises dos metais correspondentes, por titulação complexiométrica com EDTA de acordo com Flaschka(56). Exceto para os sais de mercúrio.

3.1.4. Preparação dos Adutos

Todos os adutos de haletos sensíveis à umidade do ar, foram preparados em linha de vácuo, sob atmosfera de nitrogênio. O manuseio destas substâncias durante a preparação e nas etapas posteriores foram feitas em sacos plásticos, adaptados com luvas com entrada e saída para nitrogênio seco. O sistema de vácuo utilizado nas preparações está esquematizado na Figura 3.

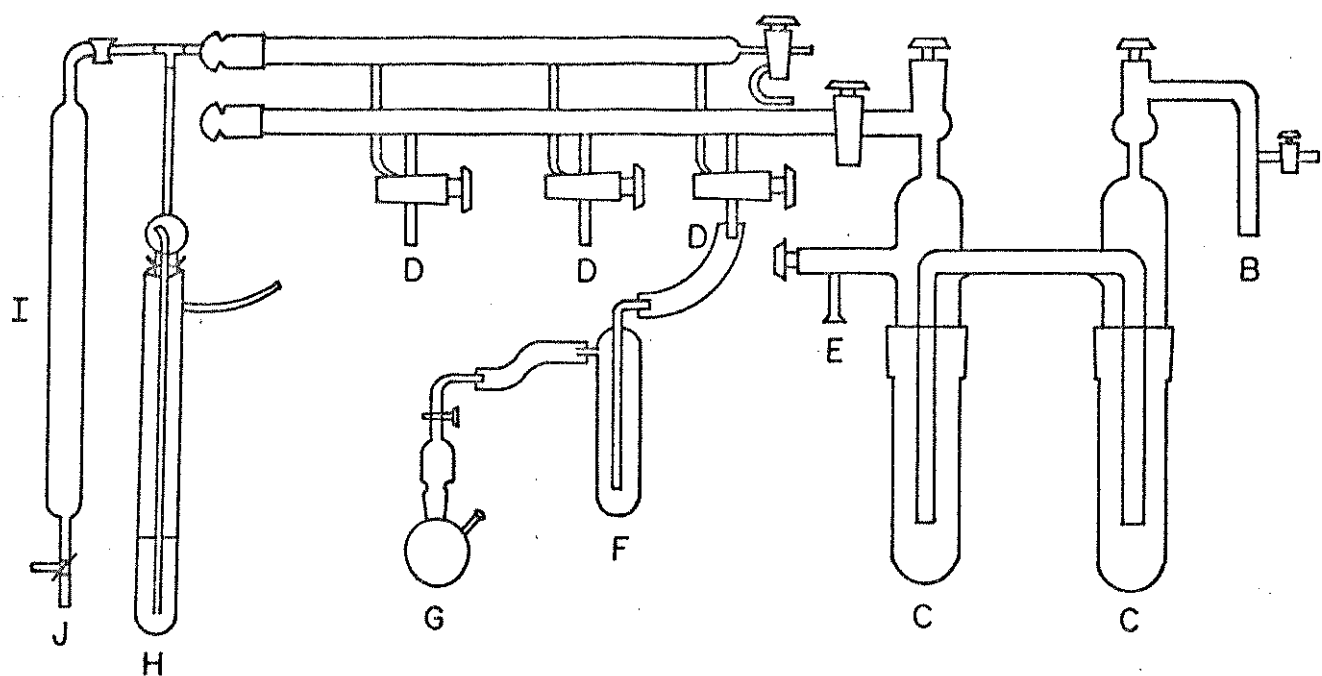


Figura 3 - Sistema Vácuo/Gás Inerte

- A = Torneira para entrada de ar.
- B = Saída para bomba de vácuo.
- C = "Traps" de segurança resfriado com N_2 líquido.
- D = Torneiras com ligação vácuo/gás inerte.
- E = Extremidade de sucção mais rápida.
- F = "Trap" para captar excesso de solvente.
- G = Balão de reação.
- H = Selo de segurança e controlador de pressão.
- I = Coluna com agente secante sílica gel.
- J = Entrada para gás inerte.

Os métodos de preparação dos adutos serão descritos a seguir:

ZnCl₂.2U

Este aduto foi preparado a partir de uma solução alcoólica de 2,5 g (18,34 mmoles) de ZnCl₂, adicionada lentamente e com rigorosa agitação a uma solução alcoólica de 2,20 g (36,69 mmoles) de uréia (35). A solução foi mantida em repouso por 2 horas, depois foi evaporado o solvente em linha de vácuo e o sólido branco foi lavado duas vezes com pequenas porções de éter g. lavado. Secou-se no vácuo por aproximadamente 6 horas, fazendo-se passar um fluxo de nitrogênio seco de meia em meia hora. O rendimento foi em torno de 80%.

ZnBr₂.2U

Foi preparado de modo semelhante ao aduto anterior, a partir 3,62g (16,07 mmoles) de ZnBr₂ e 1,93g (32,14 mmoles) de uréia em álcool etílico (57). Rendimento também foi em torno de 80%.

ZnI₂.2U

Solução Alcoólica de 2,4 g (7,52 mmoles) de ZnI₂ foi misturada a solução de 0,9 g (15,04 mmoles) de uréia. A mistura foi mantida durante 2 horas sob agitação constante e protegida da luz e umidade. Posteriormente o solvente foi evaporado em linha de vácuo e o sólido foi lavado com porções de tetracloreto de carbono, e em seguida seco em linha de vácuo por 6 horas, fazendo-se passar fluxo de nitrogênio seco.

$\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$ e $\text{CdBr}_2 \cdot \text{U}$

Estes adutos foram preparados de modo semelhante a partir da mistura de soluções alcoólicas na proporção estequiométrica 1:2 de sal e ligante (34). Nos dois casos a mistura foi mantida sob agitação constante à temperatura de 70°C por 5 horas. A temperatura foi reduzida à ambiente a qual o composto precipitou imediatamente. Em seguida foi filtrado em placa porosa, e lavado diversas vezes com álcool etílico frio, e seco em linha de vácuo por 6 horas aproximadamente, a 70°C. O rendimento em ambos os casos foi próximo a 90%.

$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{U}$

Este aduto foi preparado de modo idêntico aos dois compostos anteriores a partir de soluções alcoólicas das reagentes (sal e ligante) na proporção estequiométrica de 1:4 (35). O rendimento desta reação foi cerca de 70%.

$\text{CdI}_2 \cdot \text{U}$

Foi obtido a partir da mistura de soluções alcoólicas de 5,66g (15,46 mmoles) de CdI_2 e 0,93g (15,46 mmoles) de uréia (34). A mistura reagente foi mantida sob agitação constante por 4 horas, em seguida o solvente foi evaporado até 1/3 do volume inicial e mantida a -5°C por uma noite. A cristalização foi muito baixa, porém acelerada por adição de pequenas porções de éter etílico gelado, e tetracloreto de carbono. Secou-se imediatamente em linha de vácuo. O rendimento foi em torno de 70%.

CdI₂.2U

Foi isolado de modo semelhante ao composto CdI₂.U. Misturando-se soluções etanólicas concentradas dos reagentes na proporção estequiométrica de 1:2 (34). Devido à alta solubilidade do composto formado, houve maior dificuldade de cristalização o que exigiu um maior tempo em banho de gelo e o rendimento final foi em torno de 50%.

HgCl₂.U

Devido a baixa solubilidade do cloreto de mercúrio em água, o aduto HgCl₂.U foi preparado dissolvendo-se 4,0g (1,21 mmol) de HgCl₂ em metanol e misturando-se com agitação a solução aquosa de 4,4 g (7,36 mmol) de uréia (35). Após a mistura ter sido mantida sob agitação constante por 4 horas, evaporou-se parte do solvente em linha de vácuo, deixou-se em repouso por 3 dias em temperatura aproximadamente -5°C. Os cristais volumosos formados, após este tempo de repouso, foram lavados com porções de água gelada e posteriormente secos em linha de vácuo por 6 horas. O rendimento foi em torno de 70%.

HgBr₂.U

Este aduto apresentou certa dificuldade de ser preparado. O produto com rendimento em torno de 40% foi conseguido após deixar a mistura reagente em repouso por vários dias em baixa temperatura (~ 3°C). A proporção estequiométrica usada foi de

1:5 (sal-ligante). Outras proporções estequiométricas foram usadas sem nenhum sucesso.

3.2. Caracterização dos Adutos

Os métodos físicos utilizados na caracterização dos adutos foram:

- Análise Elementar do Metal
- Ponto de Fusão
- Análise Termogravimétrica
- Espectrometria de Massa
- Espectroscopia de Infravermelho

Todos os adutos de zinco e cádmio foram manuseados em saco plástico com fluxo de nitrogênio seco. As pesagens para fins analíticos foram feitas em uma balança analítica METTLER H54A, usando-se como recipiente de pesagem um micro pesa-filtro de vidro.

3.2.1. Análise dos Metais

Os íons metálicos foram determinados por titulação complexiométrica com EDTA, de acordo com método descrito por Flaschka (56) e Schwarzenbach (58). As determinações de zinco e cádmio foram feitas por titulações diretas (56). O mercúrio foi determinado por titulação de retorno com solução 0,01 M de Zn^{2+} . Os adutos de mercúrio devido, à baixa solubilidade dos mesmos em água, foram tratados previamente com solução concentrada de ácido nítrico e leve aquecimento ($\approx 60^\circ\text{C}$).

3.2.2. Ponto de Fusão

Os intervalos de fusão foram obtidos usando-se um aparelho miscroscópico de fusão marca Reichert, colocando-se pequena quantidade de composto entre lâminas de vidro e a fusão observada com luz polarizada.

3.2.3. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas para os adutos foram obtidas, usando-se uma termobalança Perkin-Elmer modelo TGS-1. O método empregado foi o termogravimétrico dinâmico(59), no qual a amostra é aquecida de modo constante, com velocidade de aquecimento de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$, sob fluxo de nitrogênio seco. Na obtenção das curvas termogravimétricas usou-se cerca de 1 mg de amostra. As faixas de aquecimento variaram em função das características térmicas dos compostos. Para os compostos que não apresentaram resíduo final, o aquecimento foi mantido até a perda de 100% da massa. Para os outros que apresentaram resíduo final o aquecimento, foi mantido até temperaturas bem elevadas (em torno de 900°C).

A temperatura da amostra é considerada como sendo a temperatura registrada por um termopar localizado imediatamente acima da amostra. Porém, na realidade as temperaturas da amostra e termopar são diferentes. Para corrigir esta diferença, todas as temperaturas tomadas nos termogramas foram corrigidas por uma curva de calibração através das temperaturas Curie(TC) de várias substâncias ferromagnéticas (60).

3.2.4. Espectrometria de Massa

Os espectros de massa de alguns adutos foram obtidos num espectrômetro de massa VARIAN MAT-311A, com um feixe de elétrons de 70 eV.

3.2.5. Espectroscopia de Infravermelho

Os espectros infravermelhos dos compostos foram obtidos nos espectrofotômetros Perkin-Elmer, modelos 399 e 180. Todos os espectros foram registrados na região de $4000-400\text{ cm}^{-1}$. A técnica usada foi de pastilha de brometo de potássio a 1% do composto. Um filme de poliestireno foi utilizado como referências às frequências obtidas. Alguns espectros foram obtidos, utilizando-se a técnica de amulsão em óleo Nujol, colocada entre janelas de brometo de potássio.

3.2.6. Calorimetria em Solução

As medidas dos efeitos térmicos dos processos de dissolução das substâncias foram obtidas em um sistema calorimétrico de precisão LKB-8700-1 que se encontra esquematizado na Figura 4 em forma de diagrama de blocos.

O vaso calorimétrico de vidro (borosilicato) 1 contém um termistor 2 e uma resistência de aquecimento de 50 ohms 3, é ligado ao calorímetro através da tampa de cilindro de bronze 4.

No interior do vaso calorimétrico de capacidade de 100 ml, gira um agitador de ouro 5 (preso na tampa do vaso de bronze).

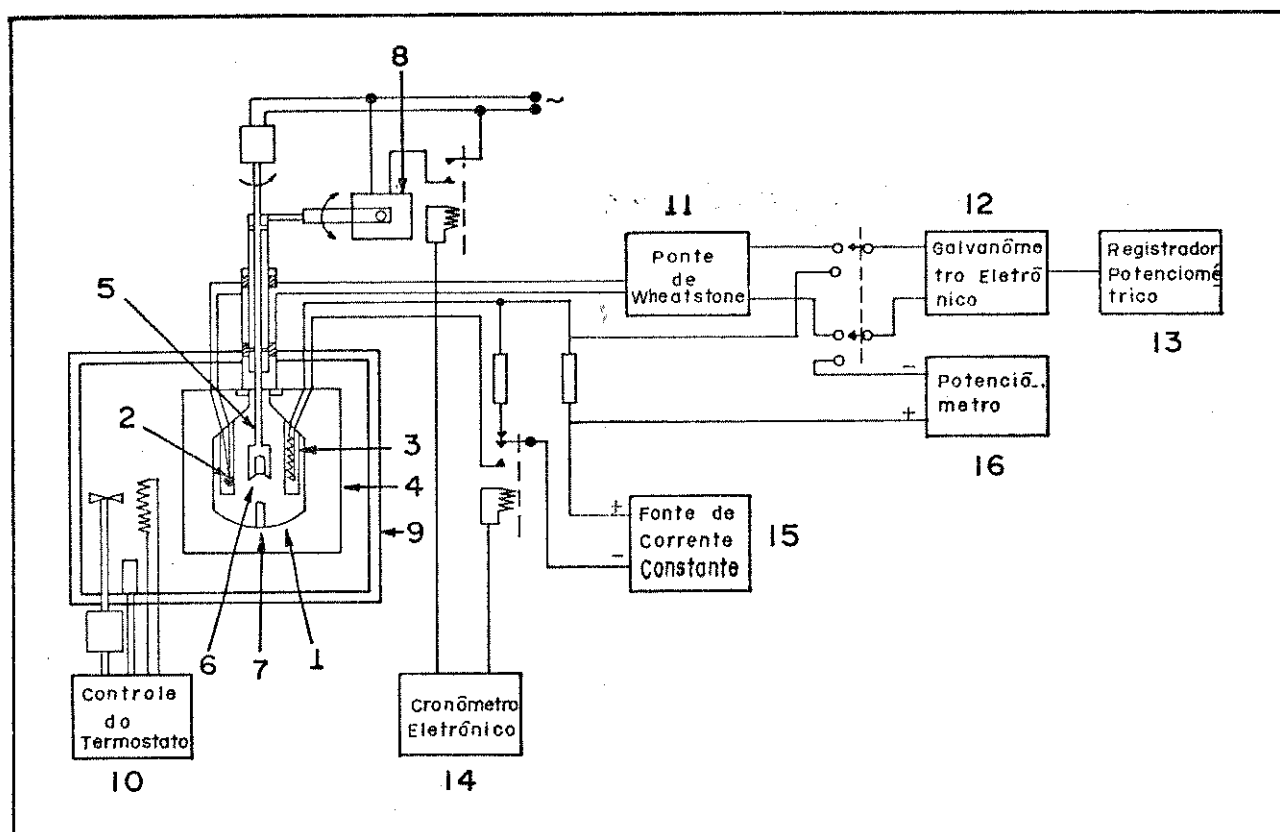


Figura 4 - Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1

cujas hélices 6 permitem o encaixe de uma ampola de vidro da forma cilíndrica, contendo a substância a ser dissolvida.

O processo é iniciado pela quebra da ampola, quando o equilíbrio térmico entre o solvente do vaso calorimétrico e seus arredores é estabelecido, precionando-se a ampola contra o "dedo" de safira 7, presa ao fundo do vaso, sendo isto feito com o auxílio de um dispositivo 8 que permite abaixar o agitador.

O cilindro de bronze cromado 4, em cujo interior fica o vaso calorimétrico, fica mergulhado em um termostato 9, contendo água, onde a temperatura pode ser mantida constante até $0,00^{\circ}\text{C}$ por vários dias (61). Esta estabilidade é obtida pelo controla-

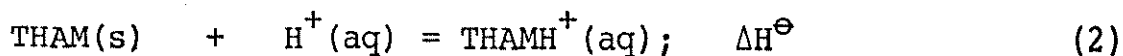
dor proporcional 10 e também pelo uso de outro termostato externo regulado a 24°C (Heto, modelo Hetotherm), não mostrado na figura 4, cuja temperatura é controlada independentemente, é pré-termostatizada por outro termostato com unidade de refrigeração mantida a 18°C (Braun, modelo Frigomix), que também não aparece na figura 4.

O termistor 2 de 2000 Ohms e com coeficiente de temperatura de -80 Ohms.K^{-1} a $298,15 \text{ K}$ é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 11 (seis décadas de 0,01 a 6111,11 Ohms), que é ligada por sua vez a um galvanômetro eletrônico 12 (Hewlett - Parkard 419 A), cuja saída está acoplada a um registrador potenciômetro 13 (Goerz Eletro, modelo Servogor S).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio do resistor 3, cronômetro eletrônico 14 e uma fonte de corrente 15, com uma potência de saída regulável entre 20 e 500 mW(61). A medida da resistência de 3 é feita através da fonte de corrente 15 e pelo potenciômetro 16, com faixa de medida entre 0,99000 e 1,01999 V e com precisão $\frac{1}{1000}$ de 1:50.000(61).

Para testar-se a exatidão e a reprodutibilidade da calibração elétrica, foi feita anteriormente (62) a calibração do referido calorímetro, através da medida de entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano ("THAM") em solução 0,1 M de ácido clorídrico de acordo com recomendação da IUPAC (63).

Para a reação de calibração temos:



Este valor de entalpia encontrado para a reação acima

pode ser confrontado com os valores da literatura como mostra a tabela abaixo:

Tabela 1 - Entalpia de Solução do THAM em 100 ml de HCl 0,1 M a 298,15 K.

AUTOR	$-\Delta H^{\ominus}/\text{kJmol}^{-1}$	REFERÊNCIA
Irving e Wadso"	29,73 $\pm$ 0,016	(64)
Sunner e Wadso"	29,752 $\pm$ 0,004	(65)
Ojelund e Wadso"	29,757 $\pm$ 0,008	(66)
Hill, Ojelund e Wadso"	29,744 $\pm$ 0,003	(67)
Wanderzee e King	29,748 $\pm$ 0,016	(68)
Curnutt	29,773 $\pm$ 0,016	(69)
Gunn*	29,736 $\pm$ 0,003	(70)
Resultado obtido em nosso laboratório	29,71 $\pm$ 0,21	(62)

* Dado recomendado pela IUPAC

Para as medidas dos efeitos térmicos dos processos de dissolução seguiu-se procedimentos previamente estabelecidos (43-48).

As ampolas foram pesadas em uma balança eletrônica METTLER 22 e em seguida foram seladas em um micro-maçarico, mantendo-se a ampola em um suporte refrigerado com água gelada. As massas das substâncias foram previamente trituradas e introduzidas nas ampolas de vidro, (figura 5) de paredes bem finas para facilitar a quebra no vaso calorimétrico, com o auxílio de peque-

nos funis de vidro. As substâncias sensíveis ao ar, foram manuseadas em saco plástico com passagem de nitrogênio seco. As quantidades de massa oscilaram entre 3,37 a 114,00 mg.

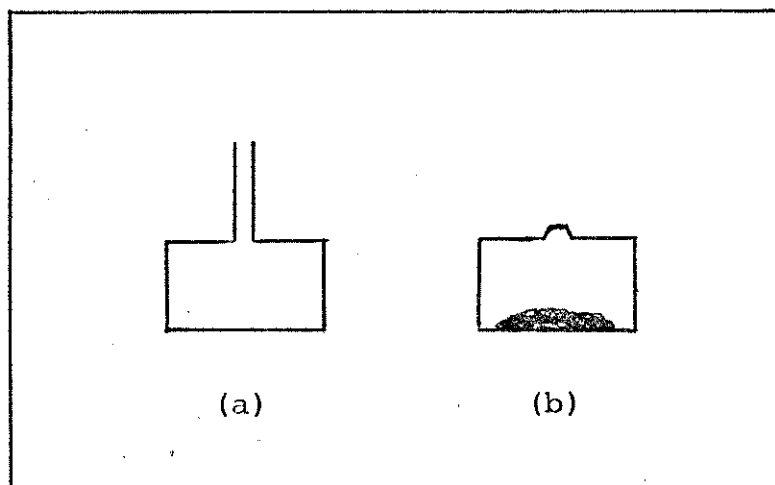


Figura 5 - a) ampola aberta e b) ampola fechada com a mostra.

As ampolas preparadas (Figura 5b) são quebradas no vaso calorimétrico sobre solvente apropriado, quando o equilíbrio térmico é atingido. Os solventes usados neste trabalho foram etanol e metanol anidros e uma mistura 1:1 de etanol e HCl 2 N. Estes solventes foram escolhidos, em função de suas capacidades de dissolver o sal, o ligante e o aduto e também porque proporcionaram um efeito térmico de dissolução mensurável.

Medidas de natureza comparativa são usadas na determinação da entalpia de dissolução das substâncias, onde a variação de entalpia em um processo de dissolução qualquer é calculada comparando-se o sinal no registrador e o sinal de uma calibração e

létrica. A calibração poderá ser feita antes ou após a etapa de dissolução da substância, visto que a variação na capacidade calorífica do sistema (ΔC_p) é desprezível.

Para os cálculos dos efeitos térmicos, usou-se o método de Dickinson (71).

Como ilustração do processo de dissolução consideremos o entalpograma mostrado na Figura 6, referente à dissolução de 35,33 mg de $\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}$ em 100 ml de metanol.

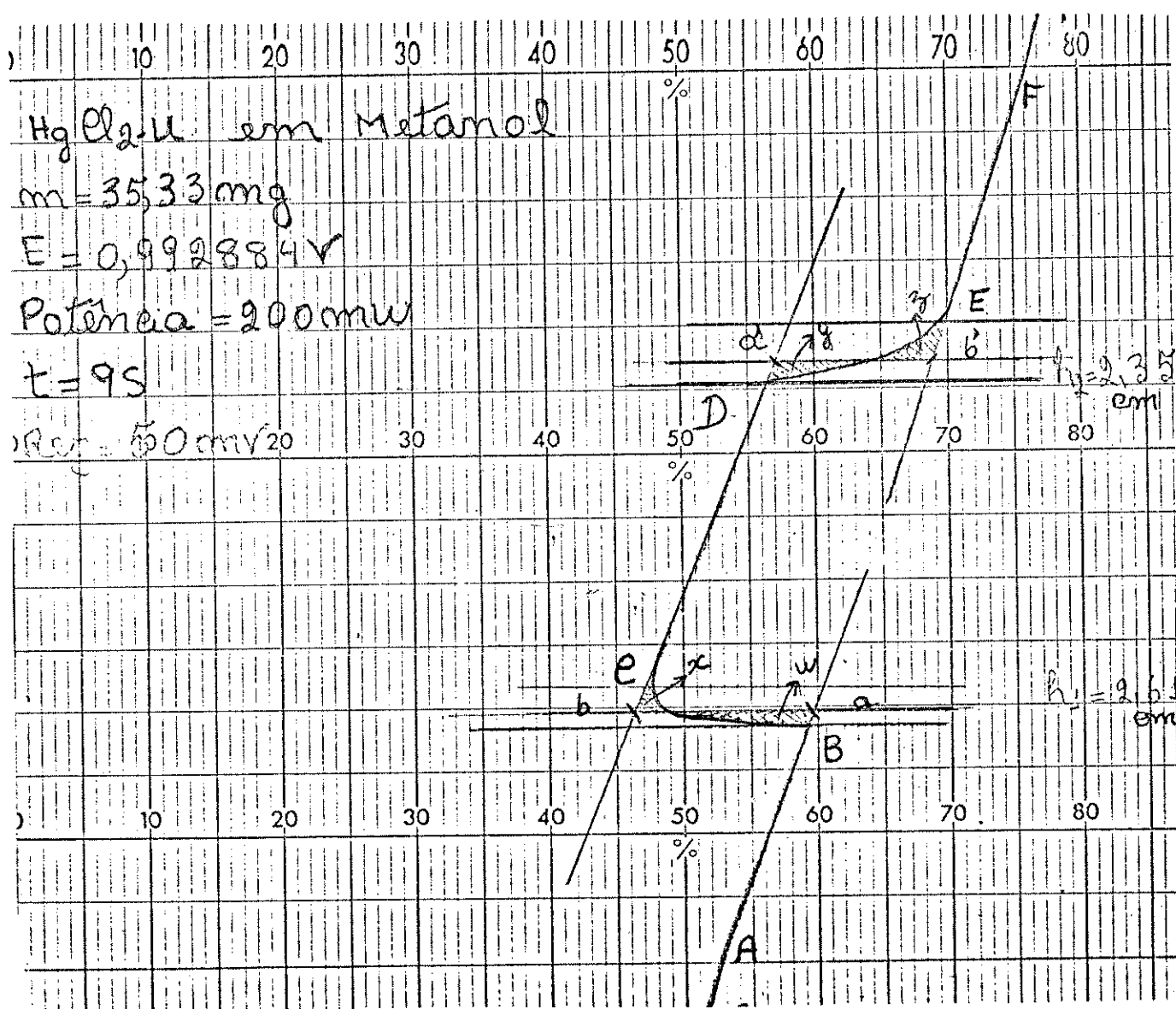


Figura 6 - Enthalpograma da dissolução de $\text{HgCl}_2 \cdot \text{U(s)}$ em 100 ml de metanol.

O entalpograma dividido em partes, temos os seguintes segmentos:

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

$\overline{BC}$ - deslocamento devido ao efeito térmico da dissolução da substância;

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

$\overline{CE}$ - deslocamento devido ao efeito térmico da calibração elétrica;

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

Os segmentos ab e $a'b'$ são tomados quando as áreas de cada lado dos segmentos são iguais ($x = w$ e $y = z$).

A calibração elétrica é feita quando se faz passar uma corrente i em um intervalo de tempo t , no resistor de calibração R . Desta forma o efeito Joule, provoca uma variação de entalpia, no calorímetro dada por:

$$Q_{(\text{calib})} = Ri^2t \quad (3)$$

A dissolução da substância provoca o deslocamento $\overline{ab}$, no registrador, enquanto o efeito Joule provoca o deslocamento $\overline{a'b'}$. O registrador fica desta forma com sua escala diretamente calibrada em unidades de entalpia.

O efeito térmico provocado pela dissolução é dado então por:

$$Q_{\text{obs}} = \frac{ab}{a'b'} Ri^2t = \frac{ab}{a'b'} Q_{(\text{calib})} \quad (4)$$

Como:

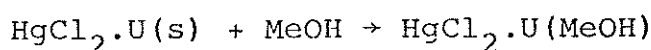
$$Q_{\text{obs}} = n\Delta H_i^{\ominus} \quad (5)$$

$$\Delta H_i^{\ominus} = \frac{Q_{\text{obs}}}{n} \quad (6)$$

Donde $\Delta H_i^{\ominus}$ é a variação de entalpia molar padrão.

Para cada processo de dissolução foram feitas entre quatro a seis medidas, para cada substância. Os resultados são relacionados como na Tabela 2, onde são mostrados os valores de Q_{obs} para o processo de dissolução do aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}_{(\text{s})}$.

Tabela 2 - Efeito Térmico do Processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
25,85	7,80	1,443
30,43	9,20	1,702
35,33	10,65	1,962
42,12	12,70	2,357
46,38	13,99	2,517
58,14	17,53	3,168

Construindo-se um gráfico, como mostrado na Figura 7, colocando-se o número de moles na abscissa e Q_{obs} na ordenada, obtemos uma reta cujo coeficiente angular é numericamente igual à variação de entalpia do processo.

O calorímetro opera nas condições 298,15 K e 101,325 kPa desta forma obtemos a entalpia padrão de dissolução da substância ($\Delta H^\ominus$).

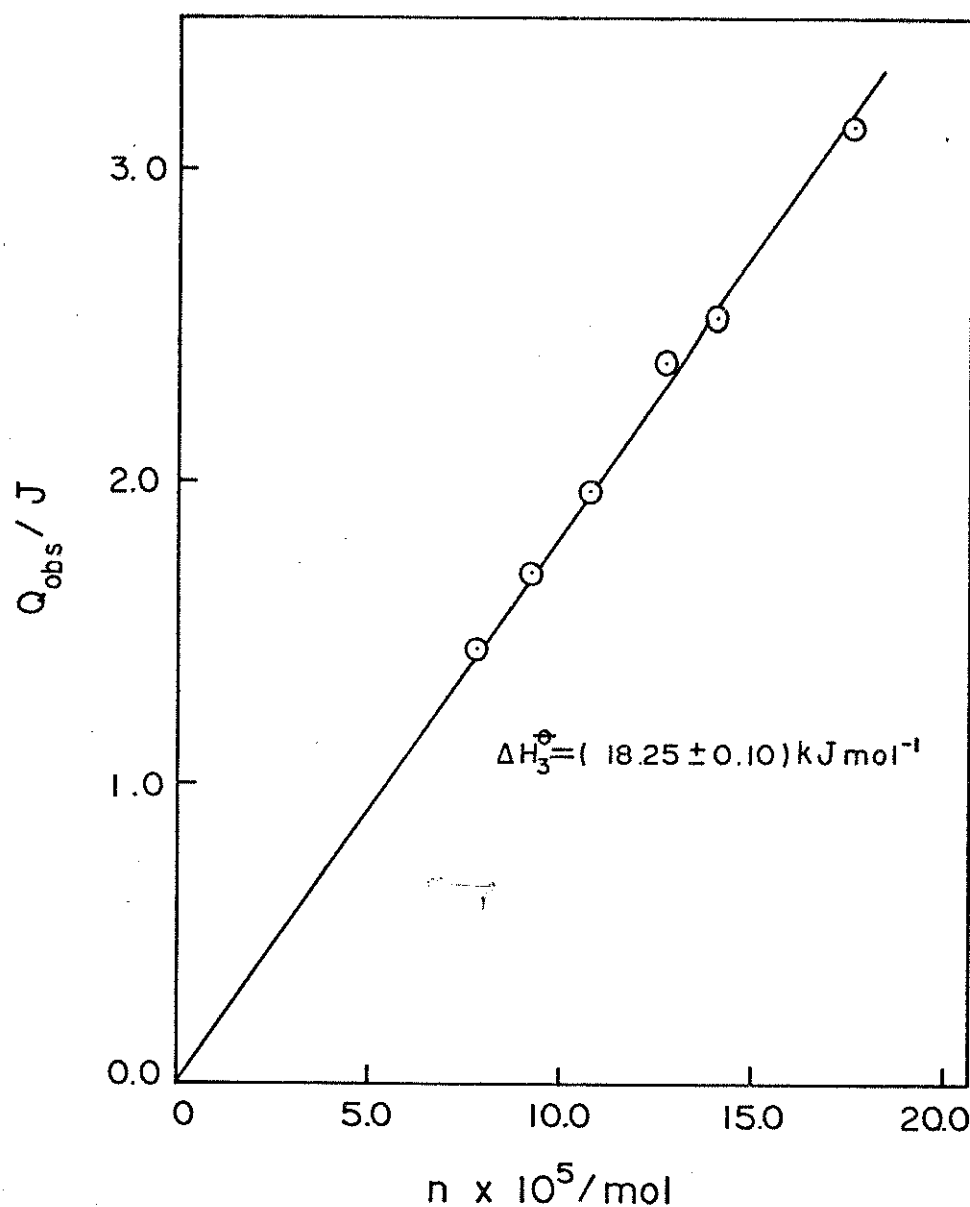


Figura 7 - Gráfico de Q_{obs} vs número de moles do aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}$ em metanol.

As entalpias de dissolução, bem como as estimativas dos desvios padrões, foram calculadas pelo método dos mínimos quadrados (72), usando-se uma calculadora científica Hp-11C.

4. RESULTADOS: CARACTERIZAÇÃO DOS ADUTOS.

4.1. Aspectos Físicos dos Compostos

Todos os compostos estudados são sólidos brancos.

Os adutos de zinco são muito solúveis em solventes polares, tais como água e alcóois. São higrocóspicos e o aduto de iodeto de zinco e uréia torna-se amarelado facilmente por aquecimento à exposição excessiva de luz. Os adutos de cádmio absorvem muito pouco a umidade do ar exceto os adutos de iodetos. Os adutos de cloreto e brometo de cádmio são menos solúveis em alcóois que os seus análogos de zinco. Por outro lado, os compostos de iodeto são muito solúveis em álcool e água e insolúveis em éter etílico, tetracloreto de carbono e 1,2-dicloetano. Os compostos de mercúrio são pouco solúveis em água e álcool, de modo mais acentuado o brometo de mercúrio e uréia.

4.2. Análise dos Metais

Imediatamente após a obtenção e secagem dos compostos obtidos, foi feita a análise do metal correspondente de acordo com o método já mencionado. Os resultados encontrados foram confirmativos da estequiometria dos compostos conforme pode se ver na tabela 3, onde podemos comparar com os valores calculados.

Tabela 3. Resultados da Análise Elementar dos Metais nos Adutos.

Aduto	PERCENTUAL DE MASSA DO METAL	
	calculado	encontrado
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{U}$	25,50	25,60
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{U}$	18,91	18,93
$\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{U}$	14,91	14,77
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$	46,19	45,90
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{U}$	33,83	33,91
$\text{CdI}_2 \cdot \text{U}$	26,36	26,22
$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{U}$	28,65	28,33
$\text{CdI}_2 \cdot 2\text{U}$	23,11	23,18
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}$	60,50	60,40
$\text{HgBr}_2 \cdot \text{U}$	47,71	48,50

4.3. Intervalos de Fusão/Decomposição

Os intervalos de temperaturas onde ocorre a "fusão" dos adutos são apresentados na tabela 4, juntamente com as temperaturas de início de decomposição (termogravimétrica).

Algumas observações e discussões serão feitas a seguir com relação a estes dados.

- Os adutos de zinco contêm ponto de fusão coincidentes com o início de decomposição. Para estes adutos observou-se que a fase líquida formada inicialmente não recristalizou-se com o abaixamento de temperatura, apesar da lâmina ter sido colocada

em ambiente anidro, tornando-se impossível tentar reproduzir o processo de fusão.

- Os adutos $\text{CdX}_2 \cdot n\text{U}$ ($\text{X} = \text{Cl}$ e Br e $n=1$) não apresentam intervalo de fusão observável em temperaturas inferiores a 230°C , apesar de apresentarem início de decomposição em temperaturas inferiores a esta.

- Os adutos $\text{CdI}_2 \cdot n\text{U}$ ($n = 1$ e 2) apresentam intervalo de fusão coincidentes ao início da decomposição, mas não são reprodutíveis.

- Os compostos de mercúrio apresentaram escape de material simultaneamente ao aparecimento da fase líquida.

Destas observações estamos aptos a propor que os compostos estudados não apresentam um processo de fusão e sim um processo de decomposição.

Tabela 4. Intervalos de Fusão e início de Decomposição.

Adutos	Intervalo de Fusão/ $^\circ\text{C}$	Início de Decomposição/ $^\circ\text{C}$
$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{U}$	125 - 126	138
$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{U}$	122 - 123	128
$\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{U}$	135 - 137	136
$\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$	> 230	223
$\text{CdBr}_2 \cdot \text{U}$	> 230	191
$\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{U}$	165 - 166	171
$\text{CdI}_2 \cdot \text{U}$	119 - 120	125
$\text{CdI}_2 \cdot 2\text{U}$	126 - 127	113
$\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}$	198 - 202	166
$\text{HgBr}_2 \cdot \text{U}$	"200 - 205"	159

4.4. Espectrometria de Massa

Os espectros de massa dos adutos $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{U}$, $\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$ e $\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}$ foram obtidos às temperaturas de 140°C , 320°C e 200°C respectivamente. A interpretação dos mesmos foi obtido na literatura.

Segundo Baldwin e colab. (73) a fragmentação principal na uréia e seus derivados ocorre entre o nitrogênio e o carbono da carbonila. No caso específico da uréia os picos principais são os de relação m/e 16 (NH_2), 17 (NH_3), 43 (HNCO), 44 (H_2NCO) e 60 (H_2NCONH_2).

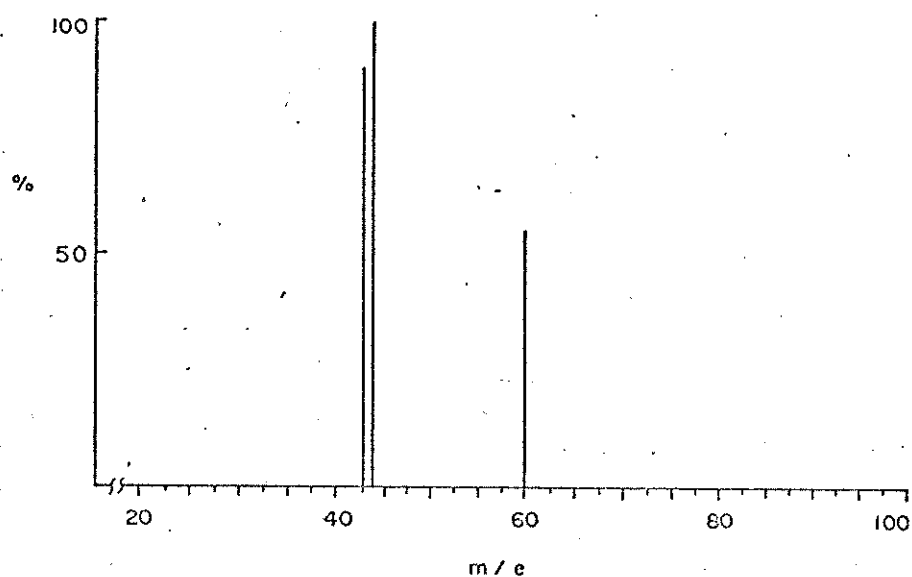
Nos espectros dos adutos acima citados (figuras 8, 9 e 10), os picos principais foram os de relação m/e 43, 44 e 60 referentes aos fragmentos, HNCO , H_2NCO e H_2NCONH_2 , respectivamente.

Em todos os espectros obtidos, não aparece o íon molecular do aduto, de onde se conclui que os mesmos não existem em fase gasosa. Com relação aos adutos de zinco, cádmio e mercúrio com os derivados da uréia, os espectros de massa também apresentaram comportamentos semelhante, não apresentando o pico molecular referente ao aduto (48).

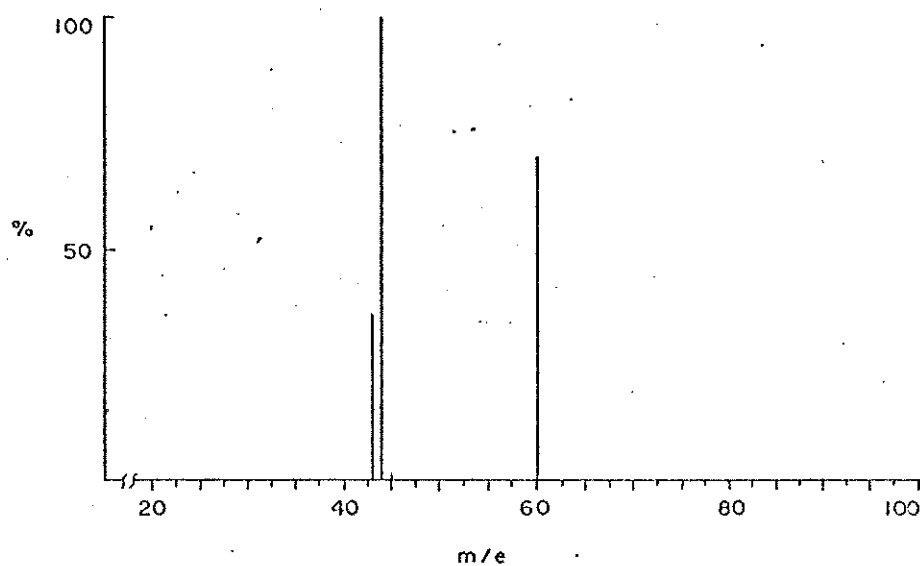
4.5. Análise Termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos adutos estudados, apresentam em alguns casos, lenta perda de massa dos componentes da molécula, caracterizados por largas faixas de temperaturas nas inflexões das curvas. Isto dificultou os cálculos dos percentuais de massa perdidas em cada etapa. Os resultados percentuais de massa, resíduo e intervalos de temperatura dos processos estão apre-

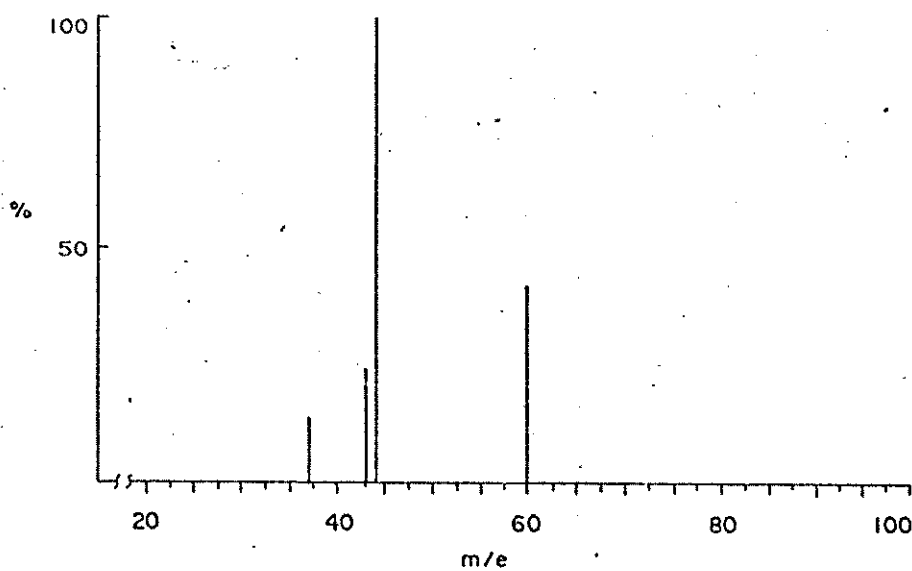
Temperatura da amostra 140 °C

Figura 8.Aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{U}$

Temperatura da amostra 320 °C

Figura 9.Aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$

Temperatura da amostra 200 °C

Figura 10.Aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}$

sentados na tabela 5.

A seguir será feita uma descrição geral de cada curva obtida.

Adutos de Zinco.

Os adutos de zinco, cloreto e brometo, apresentam grande semelhança com relação às estabilidades térmicas. As curvas termogravimétrica apresentam três etapas de inflexão não bem definidas.

O aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{U}$ (figura 11) apresenta em uma primeira etapa, a perda lenta de massa correspondente a duas moléculas do ligante, num intervalo de temperatura de $138,8 - 331,0^\circ\text{C}$ (% calc. 46,85, % enc. 44,0). A segunda e terceira etapa correspondentes à perda de massa do haleto metálico (MX_2), nos intervalos de temperatura $331,0 - 470,0$ e $470,0 - 581,0^\circ\text{C}$ respectivamente. Restam um resíduo de 21% , possivelmente devido a formação de óxido metálico.

De modo semelhante o composto $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{U}$ (figura 12), apresenta uma primeira etapa, com perda de 27,0% de massa correspondente a duas moléculas de ligante, numa faixa de temperatura de $128,0 - 275,8^\circ\text{C}$. A saída do haleto metálico, correspondente a segunda e terceira etapa, ocorre em longa faixa de aquecimento $275,8 - 540,0^\circ\text{C}$. Para o aduto $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{U}$ a curva termogravimétrica (figura 13) apresenta apenas duas etapas de perda de massa. A saída das duas moléculas do ligante ocorre em uma única etapa de perda de massa, na faixa de aquecimento $136,2 - 261,2^\circ\text{C}$. Em temperatura bem mais elevada $379,2 - 389,8^\circ\text{C}$ ocorre a saída do haleto

metálico (MX_2). Restam um resíduo de 2,0% de massa.

Adutos de Cádmio

Os adutos de cádmio são de estequiometria 1:1 e 1:2.

As curvas termogravimétrica destes adutos, se apresentam de maneira melhor comportadas, do que aquelas de zinco. As curvas TG, para os adutos $\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$ (figura 14) e $\text{CdBr}_2 \cdot \text{U}$ (figura 15) apresentam duas etapas de perda de massa, bem definidas. A primeira correspondente a saída da molécula ligante, em faixas relativamente curtas de aquecimento, 223,2 - 272,8 para $\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$ e 190,8 - 244,8°C para o aduto $\text{CdBr}_2 \cdot \text{U}$. A segunda inflexão nas curvas TG, dos adutos corresponde a perda de massa dos haletos metálicos nos intervalos de temperatura 470,0 - 619,2°C e 389,5 - 566,6°C, respectivamente. Resta resíduo inferior a 1% de massa.

O aduto $\text{CdI}_2 \cdot \text{U}$ (curva TG, figura 16) apresenta semelhança de comportamento térmico com composto $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{U}$, onde somente duas etapas de perda de massa são registradas, uma relativa a perda de massa do ligante e a outra do haleto metálico. Uma outra semelhança é referente ao alto percentual de resíduo apresentado, em torno de 21%.

O aduto $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{U}$, apresenta uma curva TG (figura 17), com três inflexões bem definidas. As duas primeiras estão relacionadas à perda sucessiva das duas moléculas ligantes do composto, nos intervalos de temperatura de 171,6 - 188,8 e 188,8 - 247,8°C. A terceira inflexão da curva corresponde à saída do haleto metálico (MX_2), que ocorre na faixa de temperatura de 413,6 - 608,8°C.

A curva termogravimétrica (figura 18) referente ao adu

to $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{U}$ apresenta duas inflexão nas faixas de temperatura 113,4 - 190,6°C e 200,4 - 247,6 correspondentes à perda de massa das duas moléculas do ligante. No intervalo de 247,6 - 300,8°C aparece uma terceira inflexão com perda de 6,6% de massa, o qual não está relacionado a nenhuma parte definida da molécula do aduto.

A saída do haleto metálico ocorre na faixa de aquecimento de 340,2 - 502,4°C.

Adutos de Mercúrio

Os adutos de mercúrio $\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}$ e $\text{HgBr}_2 \cdot \text{U}$ apresentam curvas termogravimétricas (figuras 19 e 20, respectivamente), muito semelhantes, com perda completa de massa em uma única etapa. Fato interessante observado foi que para os dois adutos as curvas TG, apresentaram perda de massa em temperaturas bem baixas, comparadas com os intervalos de fusão. No caso específico dos adutos de mercúrio, devido ao fato de apresentarem uma curva TG bem comportada, as temperaturas tomadas como início de decomposição foram aquelas onde a tangente da curva intercepta a linha de base (59).

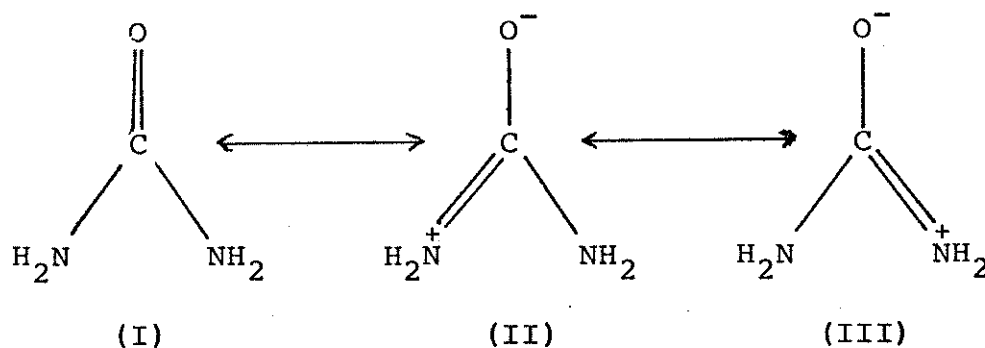
Devemos salientar que os dados citados na tabela 5 não são rigorosamente quantitativos e que para o cálculo não foi considerado o ponto da tangente da curva com a linha de base, visto que este tratamento deve ser dado somente em curvas com inflexão bem definida por curto intervalo de temperatura (59). Tomou-se o ponto da curva, onde virtualmente observa-se a inflexão na linha de base.

Bailey e Tangredi (74) em estudo da decomposição térmica

ca de complexos de tiouréia fez uma análise conjunta do comportamento térmico dos adutos de cádmio de estequiometria 1:1 com os ligantes uréia (U), metiluréia (MU) e dimetiluréia (DMU) e a partir dos resultados obtidos estabeleceram a ordem de estabilidade $U > MU > DMU$, indicando a influência dos grupos substituintes na estabilidade térmica.

4.6. Espectroscopia na Região do Infravermelho

A atribuição das bandas de absorção para a molécula da uréia foi feita com base em análise de coordenadas normais (75) e confirmada por análise espectroscópica no infravermelho (28,29,36). Verifica-se pelas estruturas dos híbridos de ressonância, novamente aqui apresentados, por comodidade de leitura, que o oxigênio da carbonila e os nitrogênios amídicos são potencialmente sítios de coordenação (36,41). A formação de ligação metal-uréia, causa modificações na distribuição eletrônica das estruturas I, II e III,



Estruturas Ressonantes da Uréia.

que modificam muito seu espectro vibracional. Se a ligação metal-nitrogênio é formada, a contribuição da estrutura I será predominante, e deve-se esperar abaixamento nas frequências NH e CN devido ao bloqueio da ressonância e diminuição do caráter de dupla na

-Tabela 5. Resultados das Análises Termogravimétricas para os Adutos.

Aduto	Fragmento	Primeira Perda de massa(%) (calculada)	Intervalo de Temperatura (OC)	Segunda Perda de massa (%) (calculada)	Intervalo de Temperatura (OC)	Resíduo
ZnCl ₂ .2U	2U	46,85	138,8 - 331,0			
	ZnCl ₂			13,0	331,0 - 470,0	21,0
ZnBr ₂ .2U	2U	34,79	128 - 275,8	53,15	470 - 581,0	
	ZnBr ₂			22,0		
ZnI ₂ .2U	2U	27,34	136,2 - 261,2	65,50	275,8 - 540,0	5,4
	ZnI ₂			72,7	279,2 - 389,8	3,0
CdCl ₂ .U	U	24,68	223,2 - 272,8			
	CdCl ₂			73,0	470,0 - 619,2	3,6
Cd.Br ₂ .U	U	18,08	190,8 - 244,8			
	CdBr ₂			75,32		
CdI ₂ .U	U	7,0	125,4 - 270,2	81,92	389,2 - 566,6	1,5
	CdI ₂			80,0		
CdBr ₂ .2U	U	15,30	171,6 - 188,80			
	U	15,30	188,8 - 247,8	93,00	340,2 - 492,00	20,5
	CdBr ₂			69,4	413,6 - 608,8	1,0
CdI ₂ .2U	U	12,25	113,4 - 190,8			
	U	12,25	200,4 - 247,6			
	?	6,6	247,6 - 300,8			
	CdI ₂			75,30	340,2 - 502,4	1,5
HgCl ₂ .U*	Perda Completa		166,48-			
HgBr ₂ .U*	Perda Completa		159,0 - 182,6			

(*) Houve permanência de pequeno percentual de resíduo até aproximadamente 350°C.

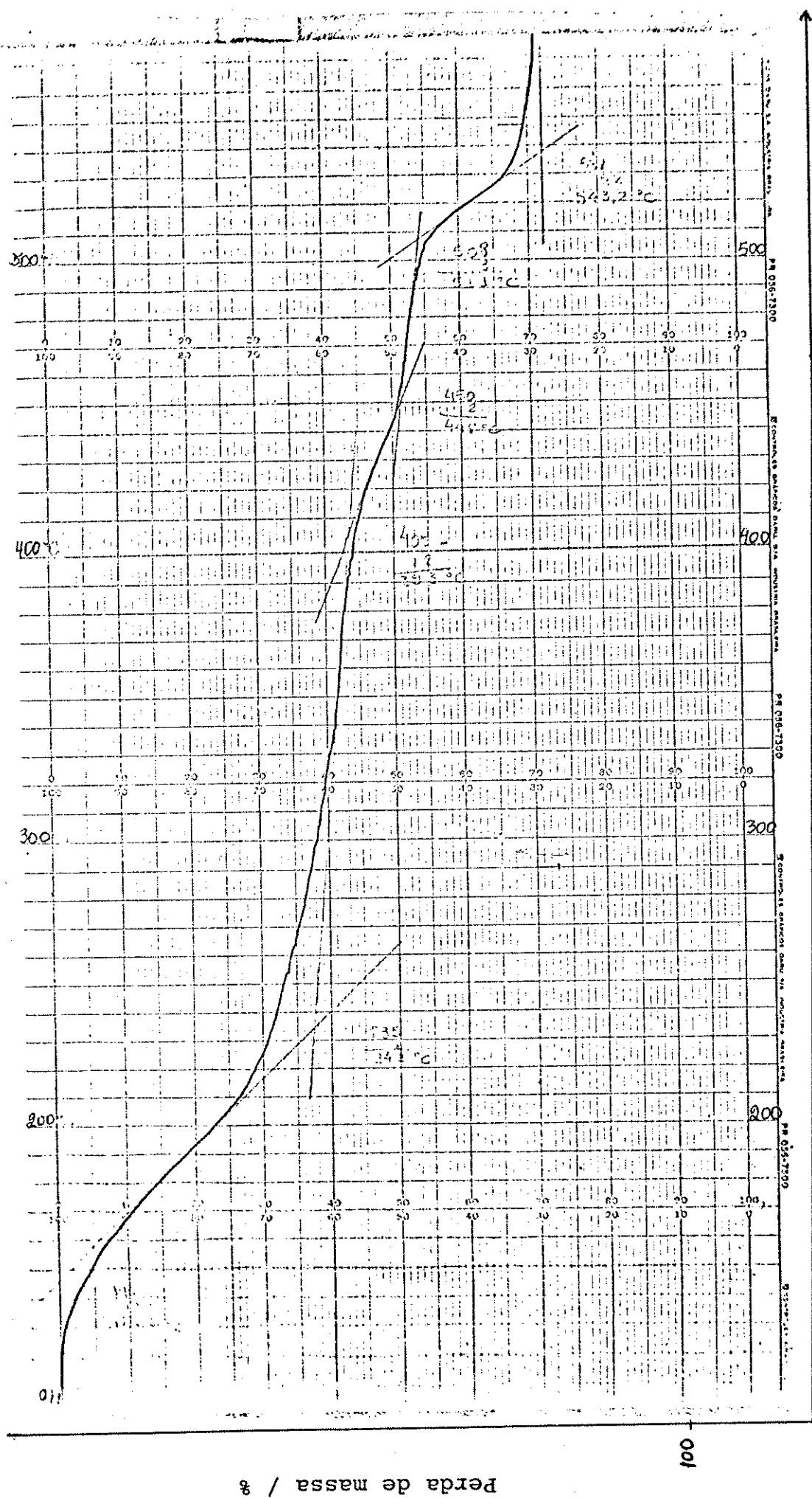


Figura 11 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

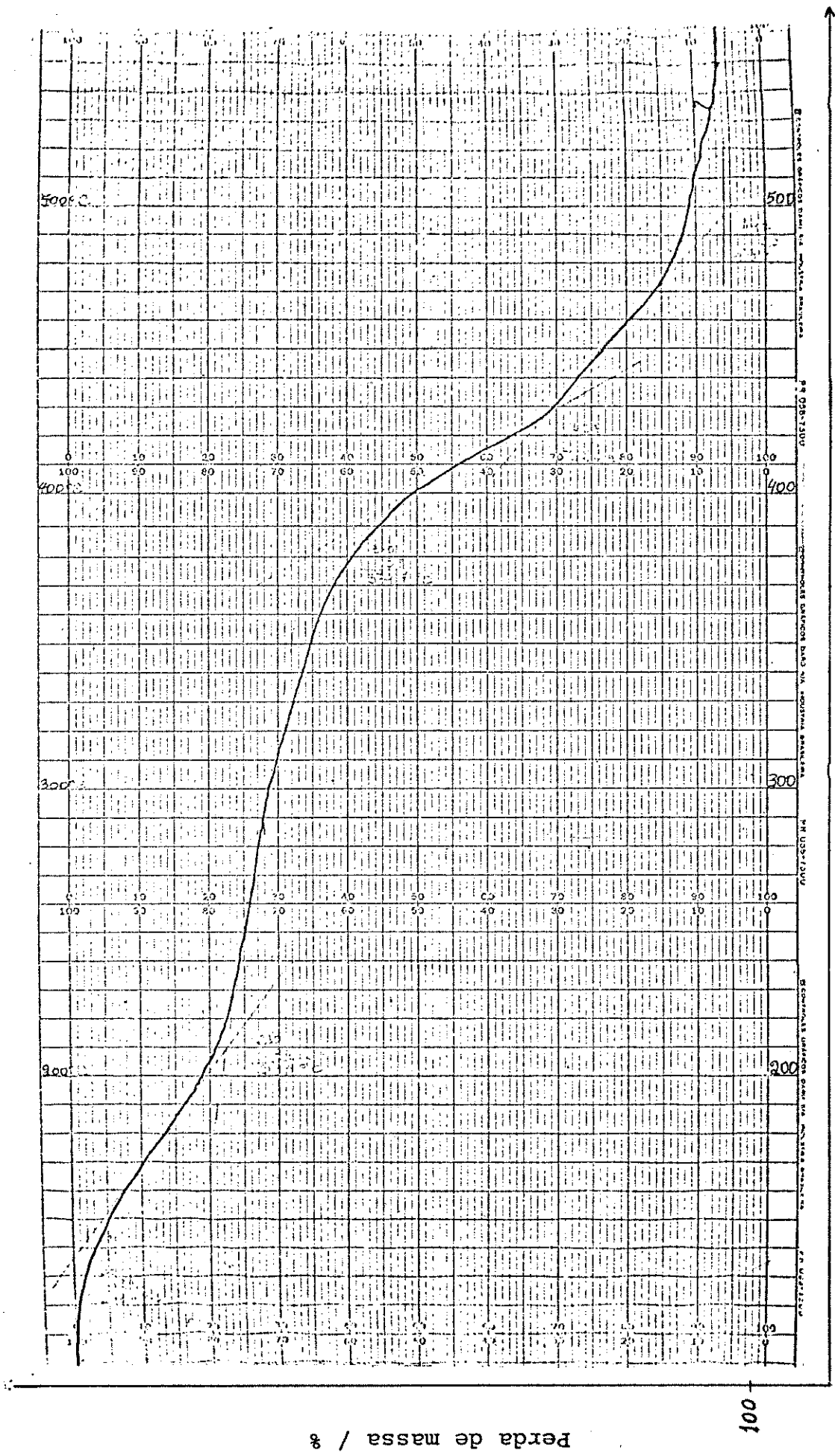


Figura 12 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

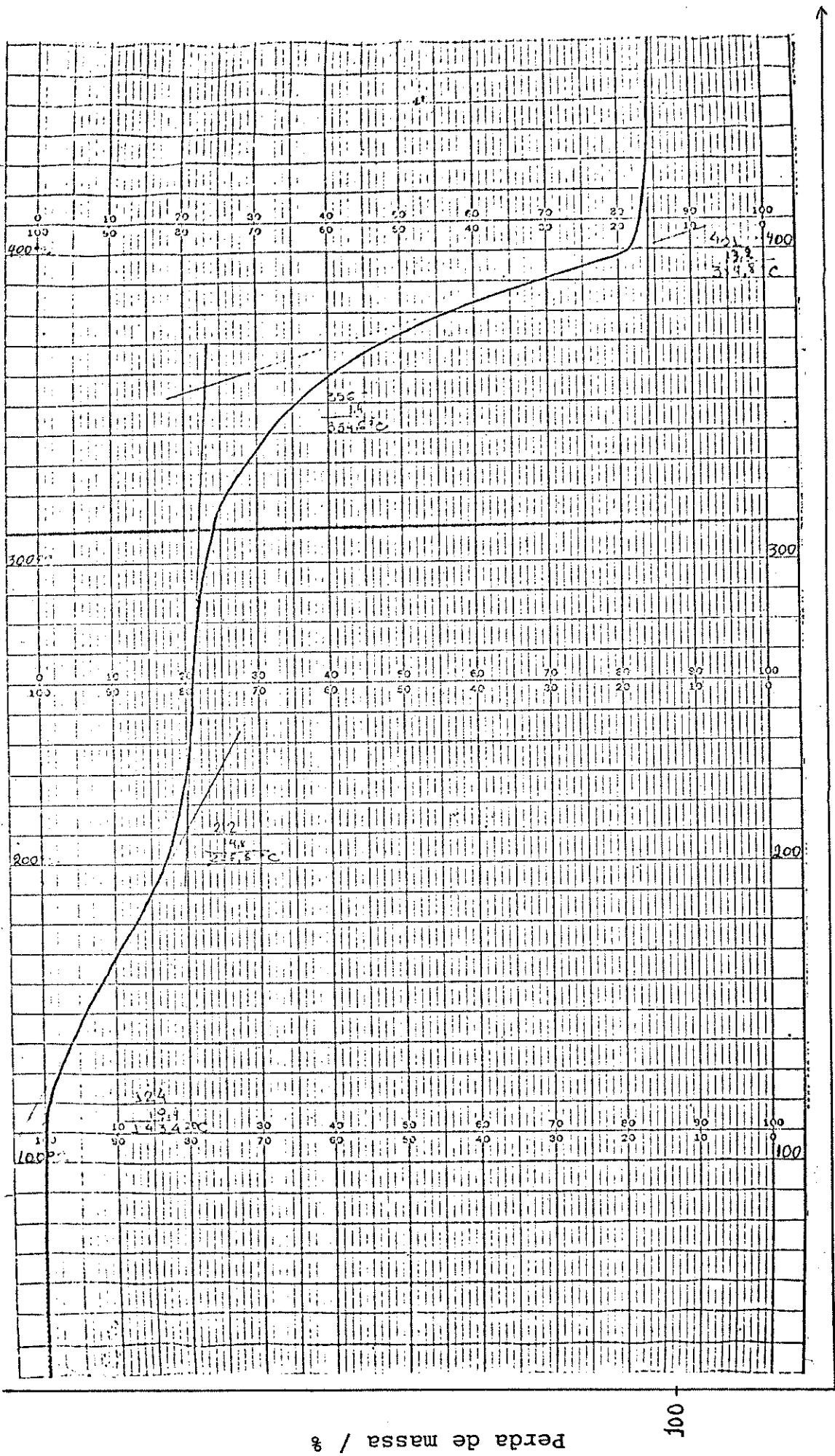


Figura 13 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{ZnI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Temperatura / °C

Perda de massa / %

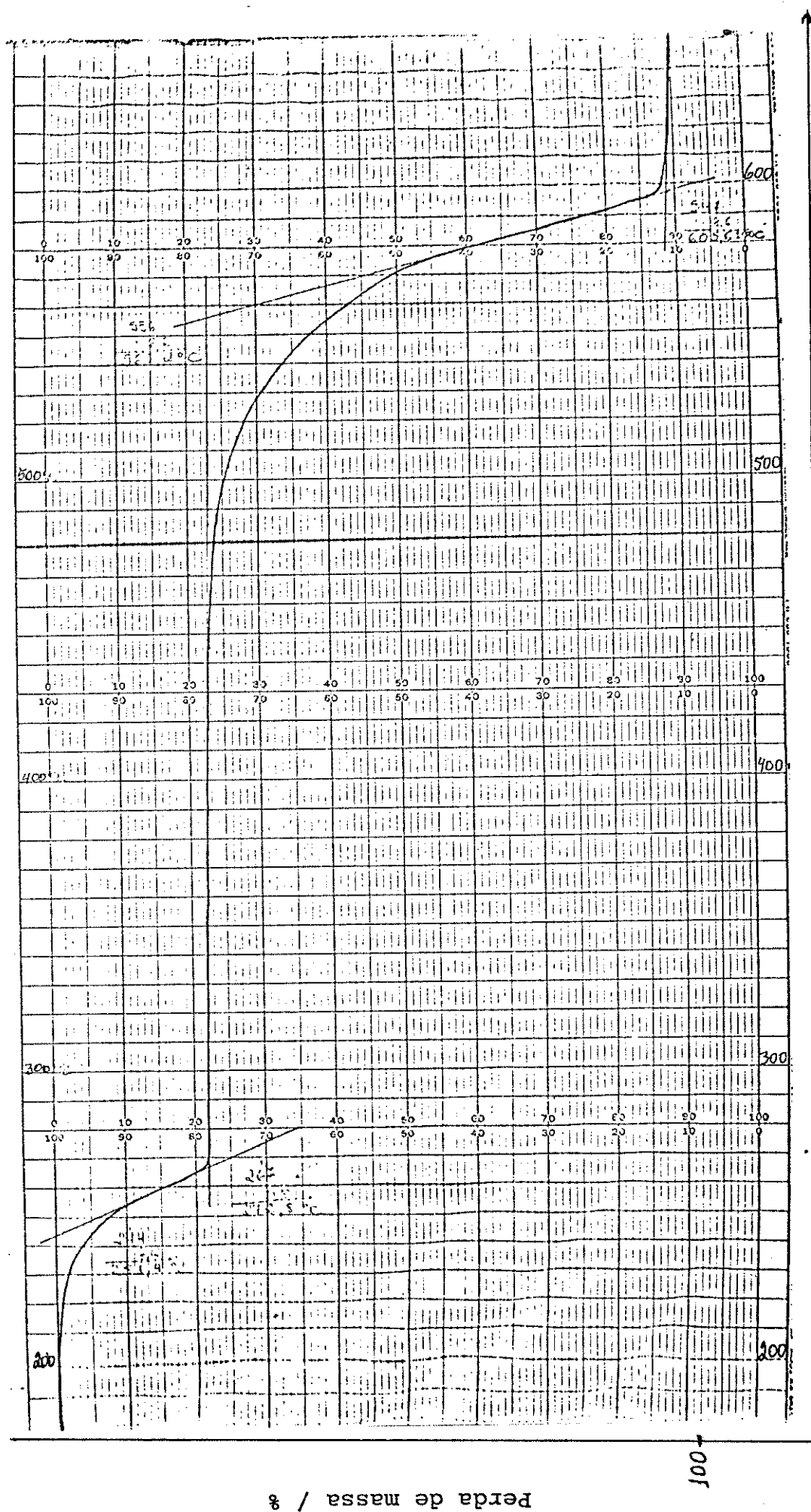


Figura 14 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdCl}_2 \cdot \text{U}$

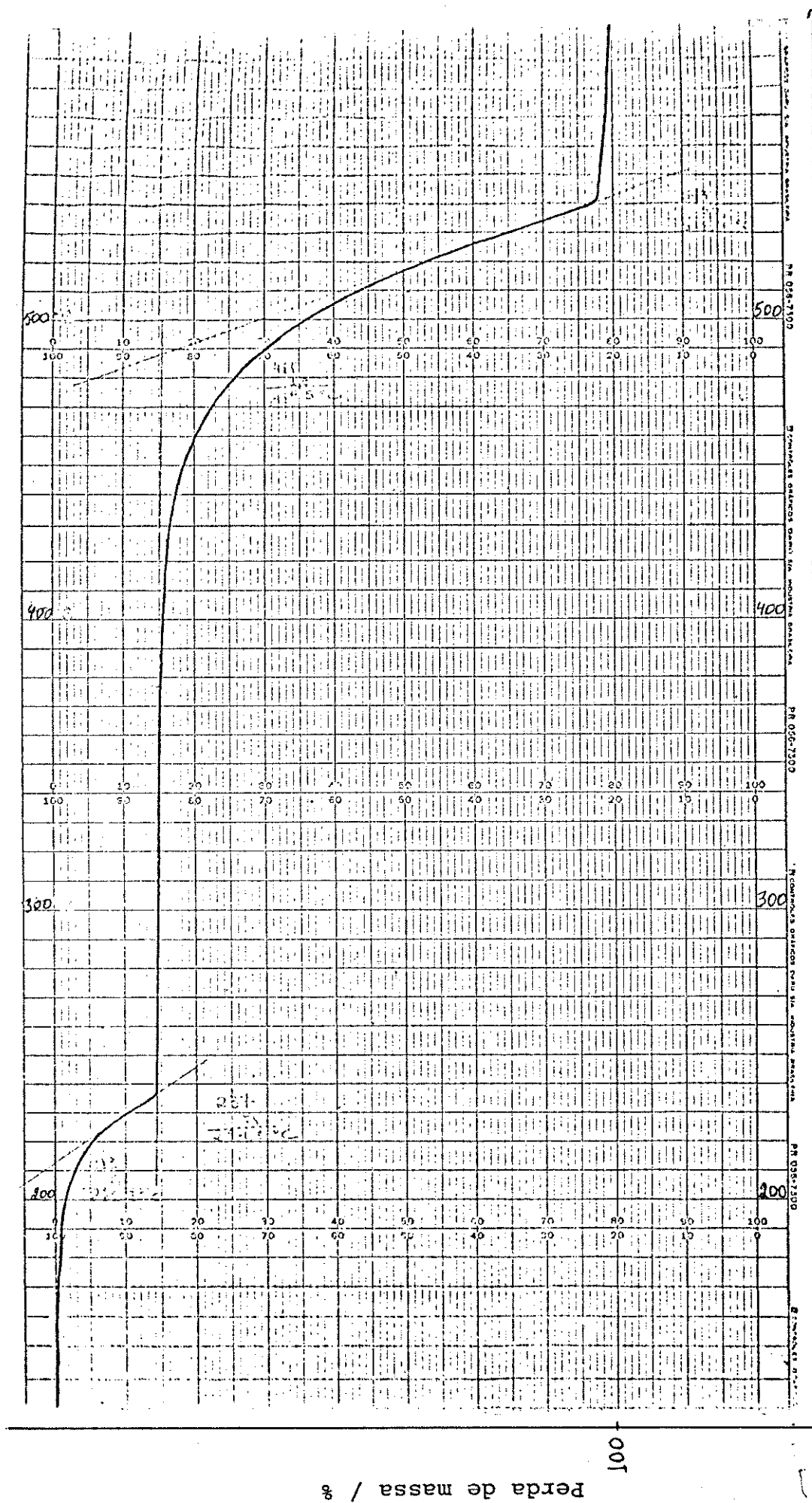


Figura 15 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Temperatura / °C

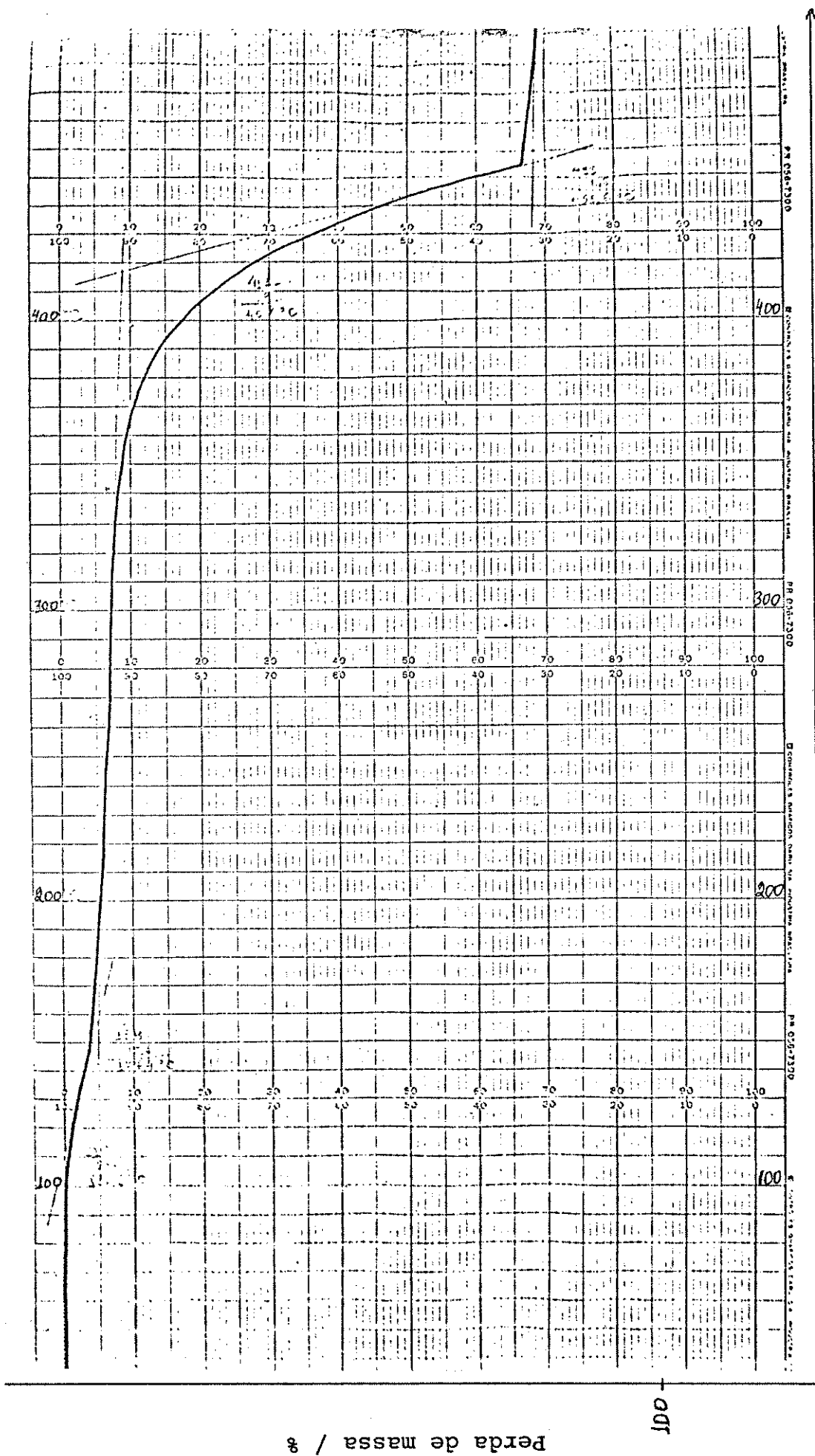


Figura 16 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdI}_2 \cdot \text{U}$

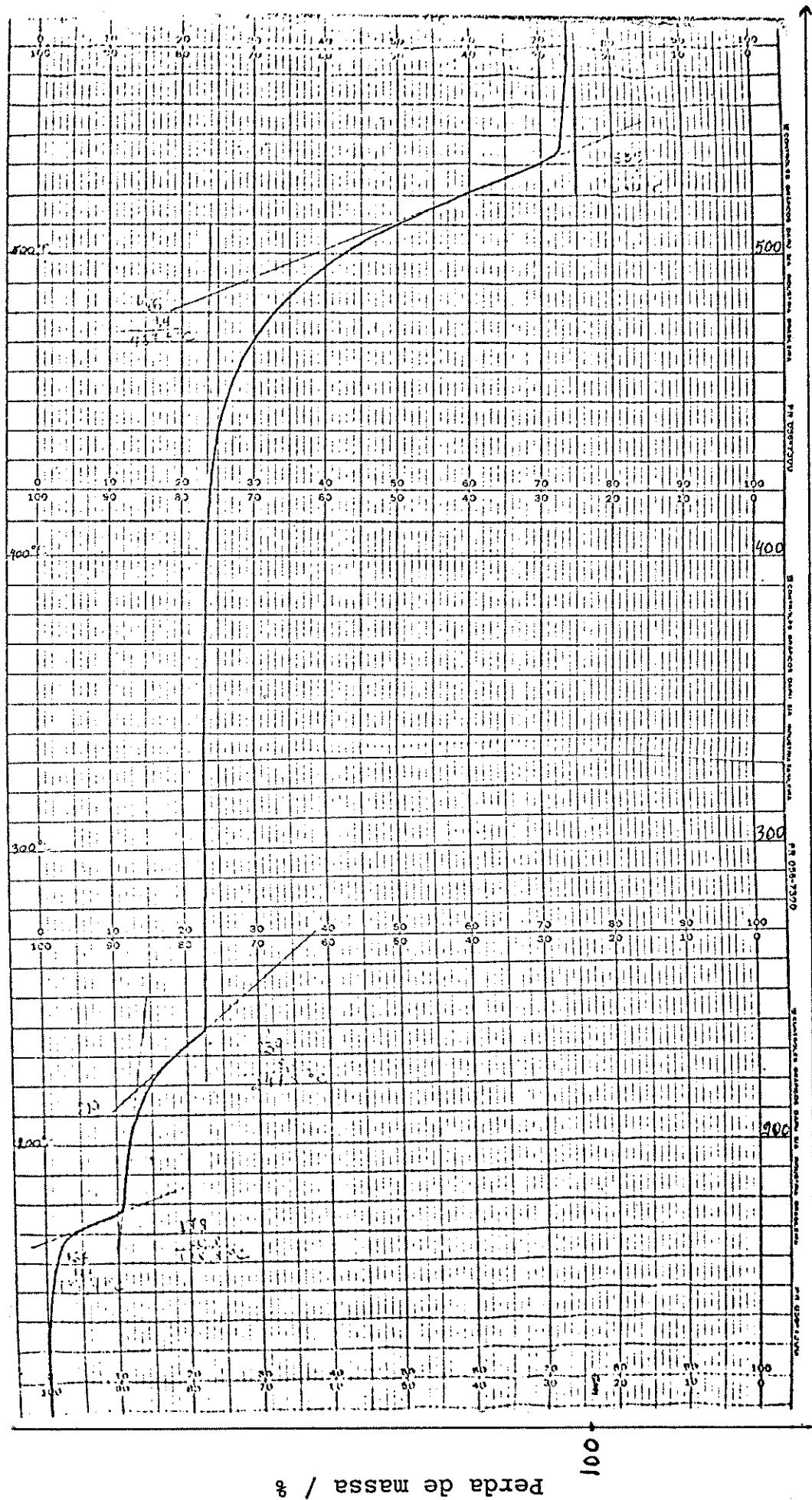
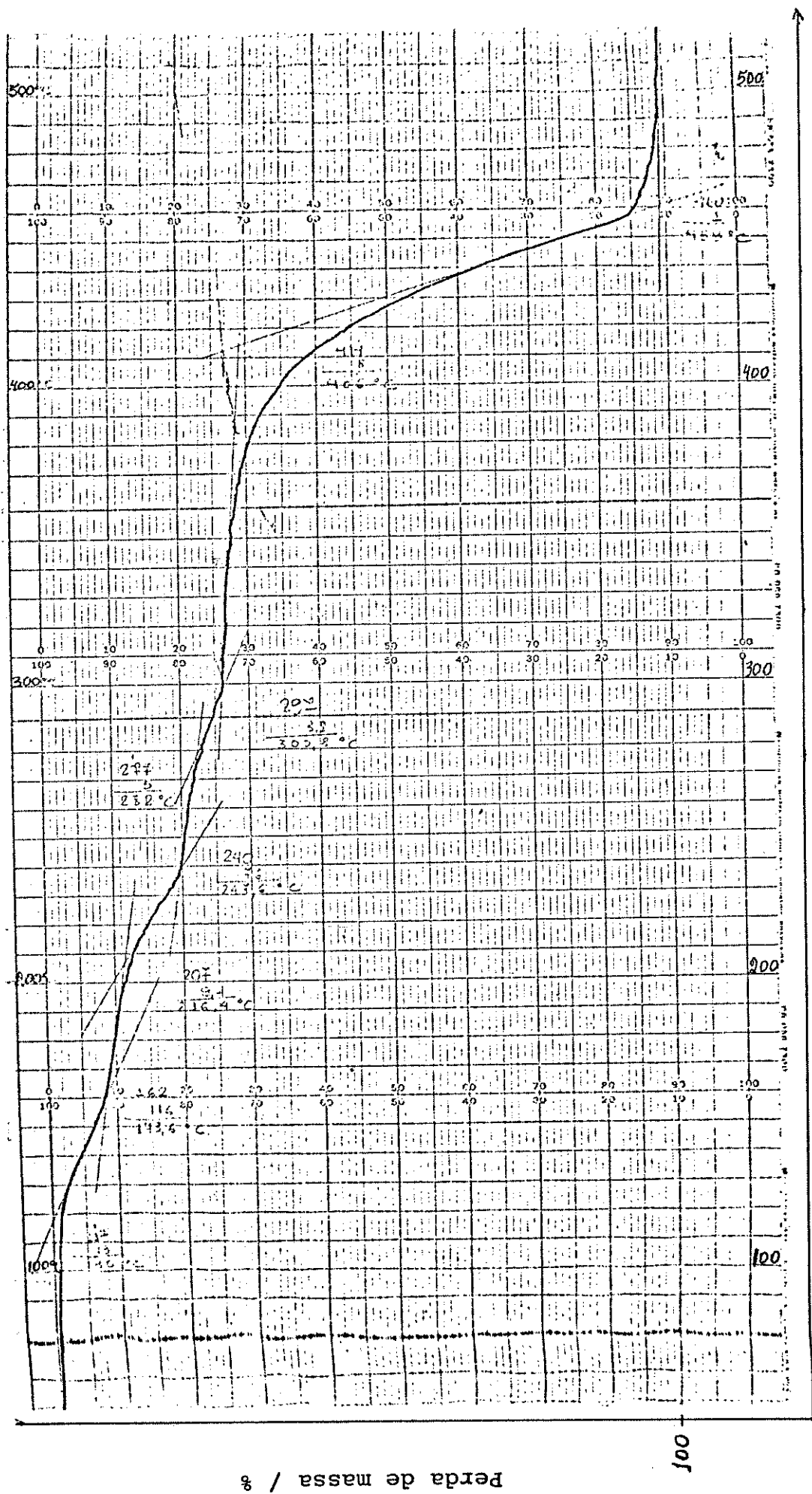


Figura 17 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Temperatura / °C



Temperatura / °C

Figura 18 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{CdI}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

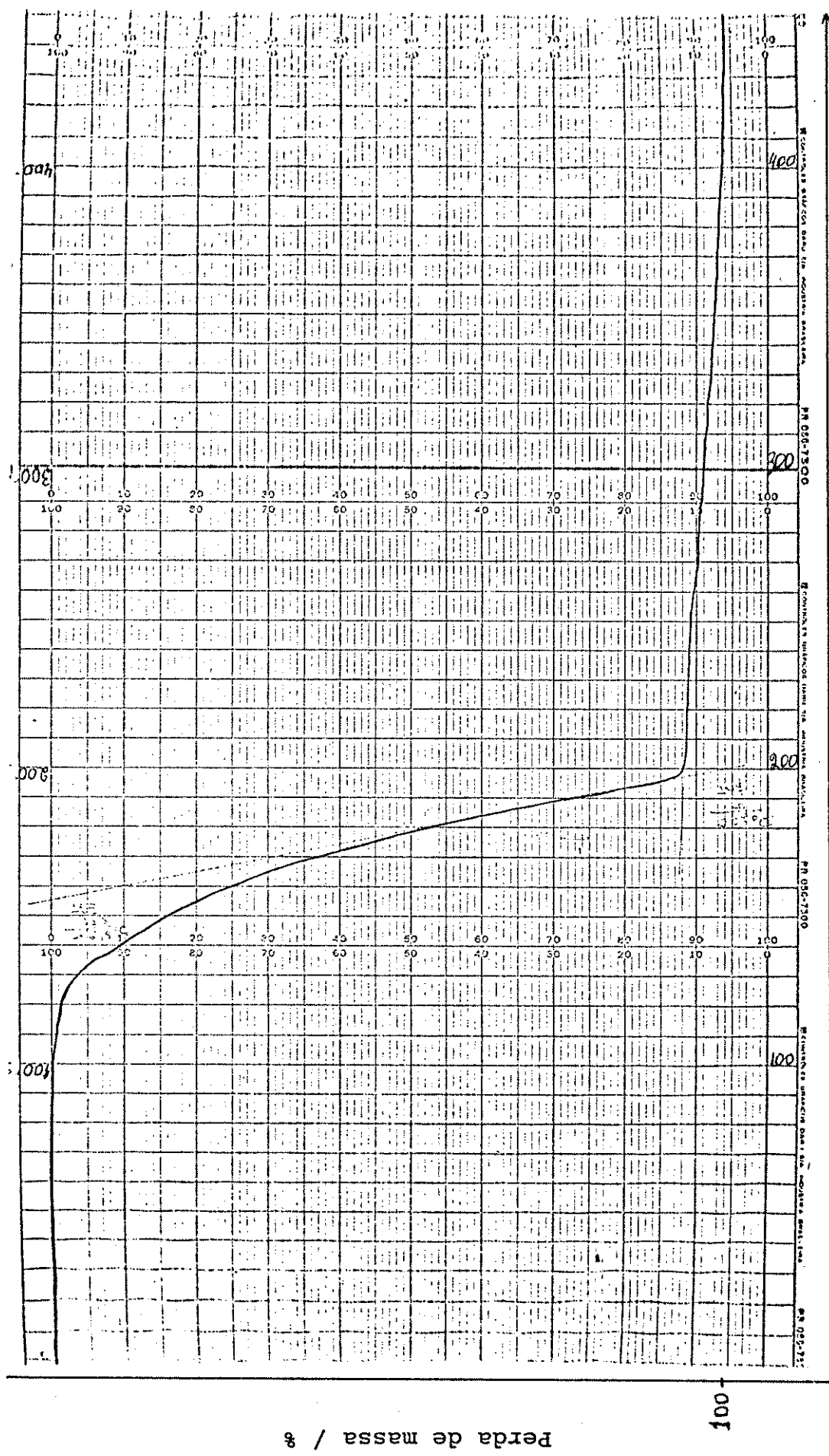


Figura 19 - Curva termogravimetrica do aduto $\text{HgCl}_2 \cdot \text{U}$ Temperatura / °C

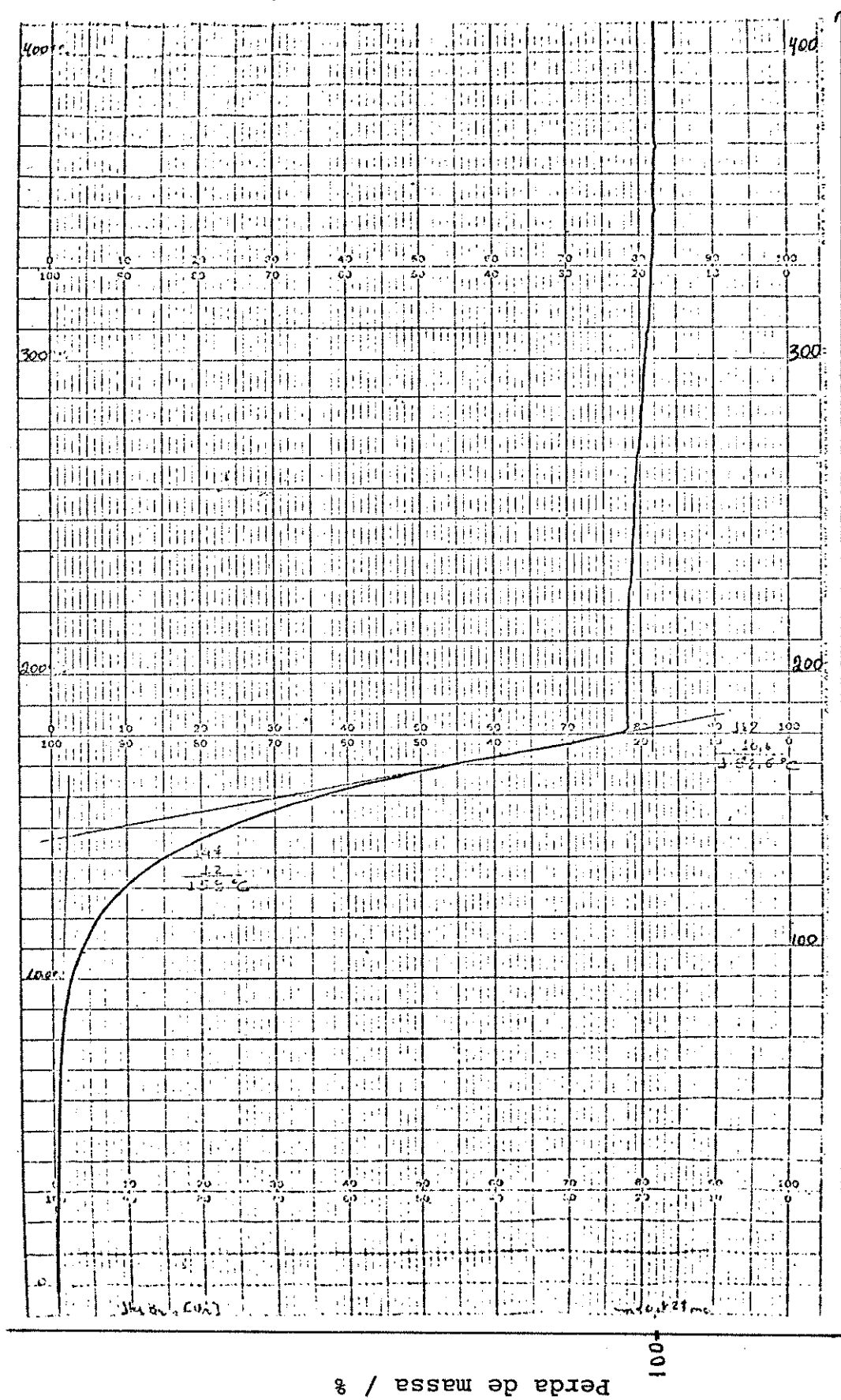


Figura 20 - Curva termogravimétrica do aduto $\text{HgBr}_2 \cdot \text{U}$ Temperatura / $^{\circ}\text{C}$

ligação C-N. Por outro lado, se a ligação metal-oxigênio é formada, será maior a contribuição das estruturas II e III, que deve ser evidenciado, pelo abaixamento na frequência CO e com consequente aumento da frequência CN em consequência da diminuição da densidade eletrônica da ligação C-O (mais caráter de simples ligação) e aumento na ligação C-N. As frequências NH nos complexos em que o oxigênio é doador, permanecem praticamente inalteradas (36, 42, 76).

Na análise dos espectros dos complexos de Pt(II) e Pd(II) (36) observaram um grande abaixamento das frequências NH e aumento na frequência CO, caracterizando desta forma a ligação metal-nitrogênio nos complexos de uréia com estes metais. Por outro lado observaram abaixamento na frequência CO e aumento da frequência CN nos complexos de Fe(III), Cr(III), Cu(II) e Zn(II), evidenciando desta forma a formação da ligação metal-oxigênio.

Os dados de infravermelho aqui obtidos, tiveram o objetivo de verificar se houve complexação entre os sais e ligante e estabelecer em que sítio de coordenação do ligante, esta complexação ocorreu. Desta forma, para os complexos já estudados anteriormente, foi feita uma análise comparativa entre os dados obtidos e os da literatura. Com relação aos adutos não estudados anteriormente, foi feita uma análise dos espectros com base nas evidências acima citadas.

A tabela 6 apresenta os valores, para as frequências NH, CO e CN, dos espectros obtidos. Em todos os espectros observa-se o abaixamento da frequência CO, como podemos notar pelos dados da tabela 6, onde concluímos que a coordenação ocorreu pelo oxigênio da molécula ligante.

Tabela 6. Frequências de estiramento das ligações NH , CN e C = O da molécula de U livre e adutos.

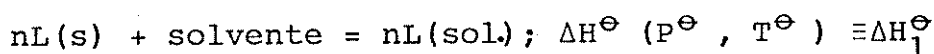
Composto	ν (N-H)	ν (C=O)	ν (C-N)
U	3440 3330 3245	1680	1450
ZnCl ₂ .2U	3445 3340 3240	1630	1480
ZnBr ₂ .2U	3450 3345 3245	1642	1490
ZnI ₂ .2U	3450 3340	1630	1485
CdCl ₂ .U	3475 3420 3375 3220	1635	1475
CdBr ₂ .U	3467 3410 3360 3200	1630	1460
CdI ₂ .U	3450 3360	1625	1485
CdBr ₂ .2U	3475 3420 3365	1630	1475
CdI ₂ .2U	3445 3340 3245	1660	1465
HgCl ₂ .U	3445 3340 3250	1640	1485
HgBr ₂ .U	3450 3337	1635	1480

5. DETERMINAÇÕES TERMOQUÍMICAS : RESULTADOS E DISCUSSÕES.

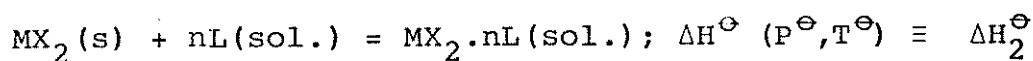
5.1. Entalpia Padrão de Dissolução

As entalpias dos processos de dissolução, foram obtidas a partir de medidas calorimétricas em solução, referentes às seguintes reações:

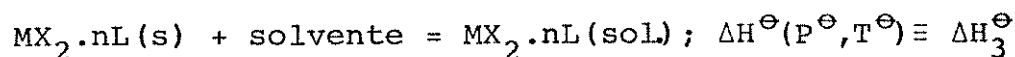
- a) Dissolução do ligante (L) em um determinado solvente.



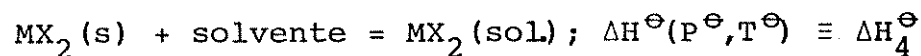
- b) Dissolução do haleto metálico (MX_2) na solução estequiométrica do ligante.



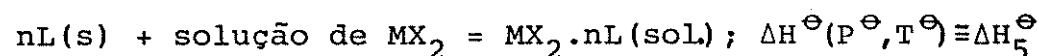
- c) Dissolução do aduto $MX_2.nL(s)$ no mesmo solvente.



- d) Dissolução do haleto metálico (MX_2) em solvente apropriado



- e) Dissolução estequiométrica do ligante (L) na solução do sal.



Nas tabelas de 13 a 45 (Apêndice) estão apresentados os resultados de cada processo de dissolução de reação, juntamente com as quantidades das substâncias.

De acordo com método já descrito (71), foram calculados as entalpias de dissolução das espécies, que apresentamos na tabela 7, juntamente com o solvente utilizado e os respectivos desvios das medidas (72).

Tabela 7. Entalpia de dissolução dos sais, ligante e adutos a 298,15 K.

Substância	Solvente	número de experimentos	$\Delta H^\ominus / \text{kJ.mol}^{-1}$
U	EtOH	5	$13,78 \pm 0,17$
ZnCl ₂	U(EtOH)	4	$-45,04 \pm 0,21$
ZnCl ₂ .2U	EtOH	6	$28,46 \pm 0,14$
U	EtOH	5	$13,74 \pm 0,28$
ZnBr ₂	U(EtOH)	4	$-57,80 \pm 0,87$
ZnBr ₂ .2U	EtOH	5	$15,39 \pm 0,09$
U	EtOH	5	$13,93 \pm 0,09$
ZnI ₂	U(EtOH)	5	$-57,61 \pm 0,30$
ZnI ₂ .2U	EtOH	4	$37,91 \pm 0,82$
U	MeOH	6	$12,38 \pm 0,08$
CdCl ₂	U(MeOH)	4	$-31,02 \pm 0,07$
CdCl ₂ .U	MeOH	5	$2,90 \pm 0,15$
U	MeOH	6	$12,30 \pm 0,09$
CdBr ₂	U(MeOH)	5	$-24,06 \pm 0,22$
CdBr ₂ .U	MeOH	4	$2,20 \pm 0,15$
U	MeOH	4	$13,11 \pm 0,13$
CdI ₂	U(MeOH)	5	$-25,04 \pm 0,28$
CdI ₂ .U	MeOH	5	$18,09 \pm 0,22$
U	MeOH	4	$12,67 \pm 0,10$
CdBr ₂	U(MeOH)	4	$-23,64 \pm 0,11$
CdBr ₂ .2U	MeOH	5	$13,14 \pm 0,16$
U	MeOH	5	$12,20 \pm 0,18$
CdI ₂	U(MeOH)	5	$-25,33 \pm 0,13$
CdI ₂ .2U	MeOH	4	$6,74 \pm 0,08$

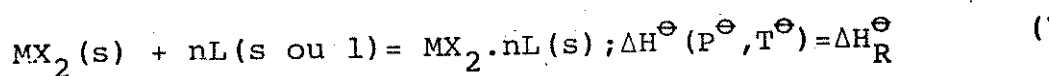
cont.

HgCl ₂	MeOH	6	-2,92 [±] 0,08
U	HgCL ₂ (MeOH)	6	11,78 [±] 0,04
HgCl ₂ .U	MeOH	6	18,25 [±] 0,10
HgBr ₂	EtOH-HCl	5	31,13 [±] 0,35
U	HgBr ₂ (EtOH-HCl)	5	11,93 [±] 0,13
HgBr ₂ .U	EtOH-HCl	5	42,06 [±] 0,69

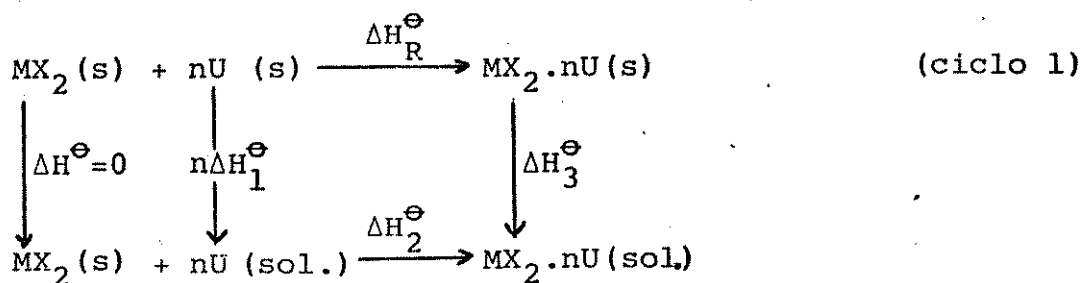
Uma análise dos resultados encontrados na tabela 7, mostra que o processo de dissolução do ligante nos solventes utilizados é endotérmico ($\Delta H^\ominus$ positivo) e os processos de dissolução dos sais de zinco e cádmio na solução do ligante, são exotérmicos ($\Delta H^\ominus$ negativo). A dissolução de cloreto de mercúrio em metanol é um processo exotérmico, enquanto que a dissolução do ligante na solução do haleto é um processo endotérmico. A dissolução dos adutos nos solventes usados apresenta efeito térmico positivo.

5.2. Entalpia Padrão da Reação "Ácido-Base" ($\Delta H_R^\ominus$)

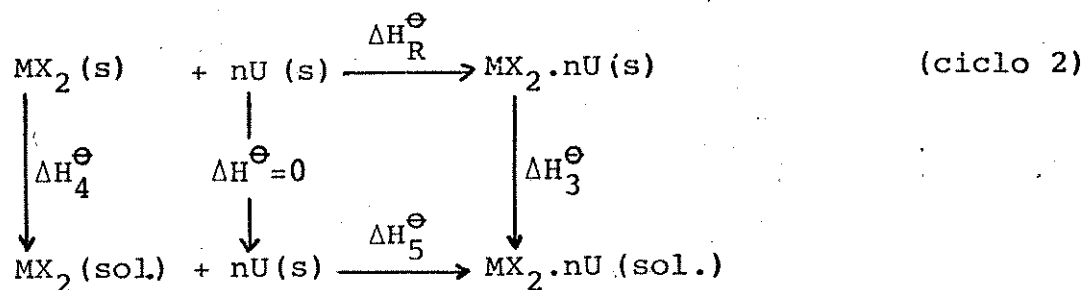
A entalpia padrão da reação ácido-base ($\Delta H_R^\ominus$) é definida pela reação em fase condensada,



A partir das entalpias de dissolução dos componentes da equação acima, calculamos $\Delta H_R^\ominus$, utilizando um dos ciclos termodinâmicos apresentados a seguir:



e



onde (M=Zn, Cd e Hg, X= Cl, Br e I, U= uréia e n=1 e/ou 2)

Aplicando-se a lei de Hess a estes ciclos obtém-se:

$$\Delta H_R^\ominus = n\Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus - \Delta H_3^\ominus \quad (\text{ciclo 1}) \quad (8)$$

$$\Delta H_R^\ominus = \Delta H_4^\ominus + \Delta H_5^\ominus - \Delta H_3^\ominus \quad (\text{ciclo 2}) \quad (9)$$

A escolha do ciclo número 1 ou 2 é feita em função dos fatores que afetam a precisão dos resultados tais como, solubilidade, higroscopicidade e efeito térmico de dissolução das espécies.

Neste trabalho, as medidas de efeito térmico de dissolução das espécies, foram feitas com o objetivo de utilizarmos o ci

ciclo número 1 para os compostos de cádmio e zinco, e o ciclo número 2 para os compostos de mercúrio.

Em trabalhos anteriormente desenvolvidos neste instituto (45 - 49) foi demonstrado a não influência da natureza do solvente no valor de $\Delta H_R^\ominus$, verificando desta forma a primeira lei da termodinâmica.

Na tabela 8 encontram-se os valores das entalpias padrão de reação "ácido-base", bem como o solvente utilizado, obtidos a partir das entalpias de dissolução das substâncias (tabela 7). Os desvios apresentados na tabela 7 foram calculados como já mencionamos anteriormente. Os desvios dos valores de $\Delta H_R^\ominus$ foram obtidos, somando-se os desvios das entalpias de dissolução do sal, ligante e aduto ($\Delta H_1^\ominus$, $\Delta H_2^\ominus$ e $\Delta H_3^\ominus$, respectivamente).

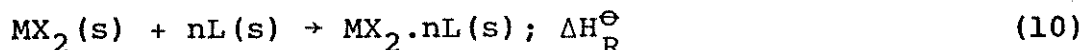
Tabela 8. Entalpias Padrão de Reação "Ácido-Base" ($\Delta H_R^\ominus$) a 298,15 K.

Aduto	Solvente	$\Delta H_R^\ominus$ (kJ.mol ⁻¹)
ZnCl ₂ .2U	EtOH	-45,94 [±] 0,69
ZnBr.2U	EtOH	-46,05 [±] 1,52
ZnI ₂ .2U	EtOH	-67,66 [±] 1,30
CdCl ₂ .U	MeOH	-21,54 [±] 0,30
CdBr ₂ .U	MeOH	-13,96 [±] 0,44
CdI ₂ .U	MeOH	-30,02 [±] 0,63
CdBr ₂ .2U	MeOH	-11,44 [±] 0,47
CdI ₂ .2U	MeOH	- 7,67 [±] 0,57
HgCl ₂ .U	MeOH	- 9,39 [±] 0,22
HgBr ₂ .U	EtOH - HCl	2,90 [±] 0,57

EtOH = etanol, MeOH = metanol, HCl = ácido clorídrico.

5.3. Entalpia Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta H_f^\ominus$)

Aplicando-se a primeira lei da termodinâmica à reação ácido-base em fase condensada, obtemos a entalpia padrão de formação do aduto ($\Delta H_f^\ominus(\text{aduto})$)



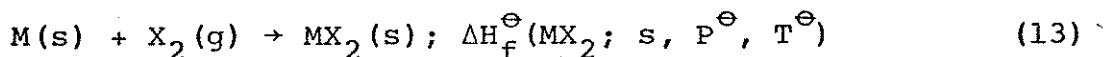
onde temos

$$\begin{aligned} \Delta H_f^\ominus(\text{MX}_2 \cdot n\text{L}; \text{s}, P^\ominus, T^\ominus) &= \Delta H_f^\ominus(\text{MX}_2; \text{s}, P^\ominus, T^\ominus) + n\Delta H_f^\ominus(\text{L}; \\ &\quad \text{s}, P^\ominus, T^\ominus) + \Delta H_R^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) \end{aligned} \quad (11)$$

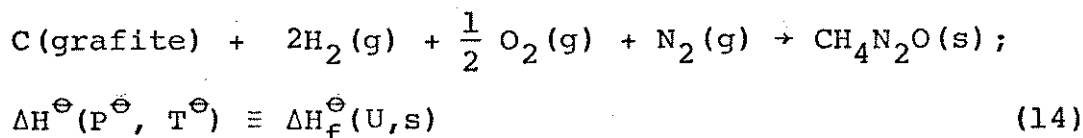
Numa forma mais simples temos:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{aduto}) = \Delta H_f^\ominus(\text{MX}_2) + n\Delta H_f^\ominus(\text{L}) + \Delta H_R^\ominus \quad (12)$$

As entalpias padrão de formação dos haletos metálicos e uréia, são dadas pelas transformações.



e

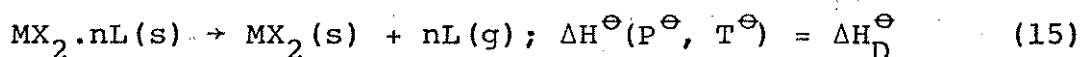


foram obtidas da literatura (77), cujos valores encontram-se na tabela 9.

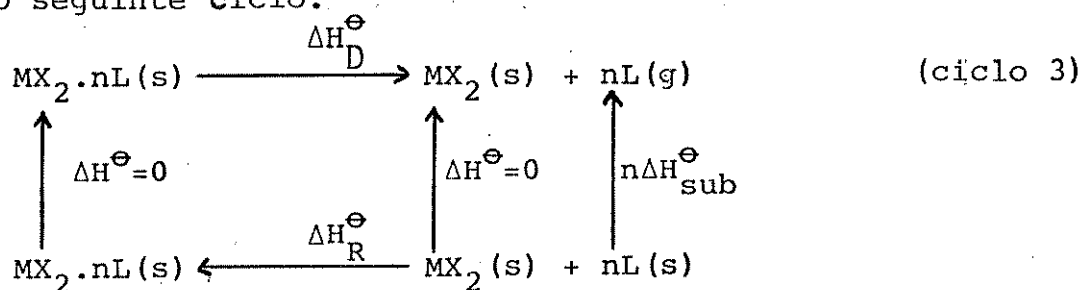
Os valores de $\Delta H_f^\ominus$ dos adutos encontram-se listados na tabela 10. No cálculo dos desvios de $\Delta H_f^\ominus$ dos adutos, os desvios dos haletos e ligante não foram considerados, conforme sugestão apresentada pelo próprio livro de dados do NBS(77).

5.4. Entalpia Padrão de Decomposição dos Adutos ($\Delta H_D^\ominus$)

Este parâmetro termoquímico é definido pela variação de entalpia envolvida na transformação.



A obtenção dos valores referentes a este parâmetro é possível com a ajuda do seguinte ciclo:



onde:

$$\Delta H_D^\ominus = n\Delta H_{\text{sub}}^\ominus - \Delta H_R^\ominus \quad (16)$$

Os valores de $\Delta H_D^\ominus$, assim obtidos são apresentados na tabela 10. A entalpia de sublimação do ligante (U) foi obtida na literatura (78) e encontra-se na tabela 9.

5.5. Entalpia Padrão Reticular dos Adutos ($\Delta H_M^\ominus$)

A variação de entalpia do processo, representado pela reação seguinte, define este parâmetro termoquímico:

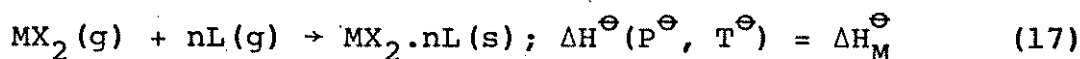
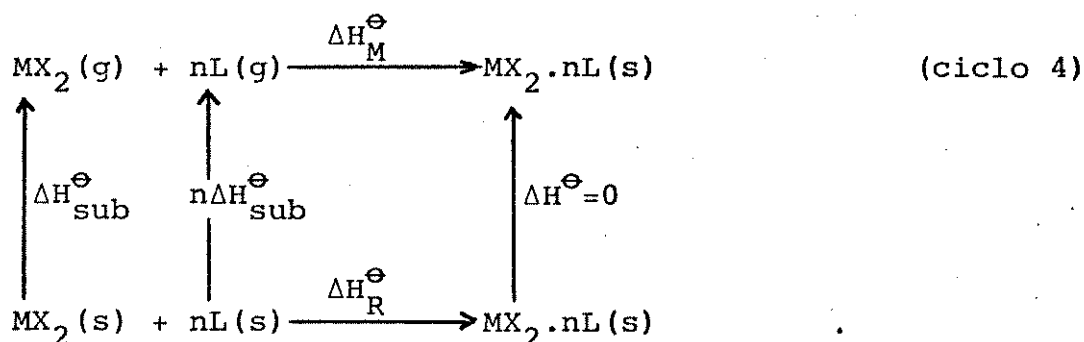


Tabela 9. Entalpias Padrão de Formação e Sublimação dos Haletos e Ligantes a 298,15K

Substância	$\Delta H_f^\ominus/A$	Ref.	$\Delta H_{\text{sub}}^\ominus/A$	Ref.
ZnCl ₂	-415,05	(77)	148,95	(77)
ZnBr ₂	-328,65	(77)	131,0	(78)
ZnI ₂	-208,03	(77)	120,0	(78)
CdCl ₂	-391,50	(77)	181,2	(79)
CdBr ₂	-316,31	(77)	151,5	(78)
CdI ₂	-203,3	(77)	137,7	(78)
HgCl ₂	-224,3	(77)	83,3	(78)
HgBr ₂	-170,7	(77)	85,8	(78)
U	-333,51	(77)	87,65±0,88	(80)

A = kJmol⁻¹

No ciclo termodinâmico, representado a seguir, encontramos a relação entre $\Delta H_M^\ominus$ e $\Delta H_R^\ominus$.



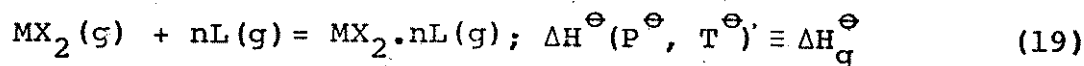
De onde obtemos:

$$\Delta H_M^\ominus = \Delta H_R^\ominus - \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{MX}_2) - \text{n}\Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{L}) \quad (18)$$

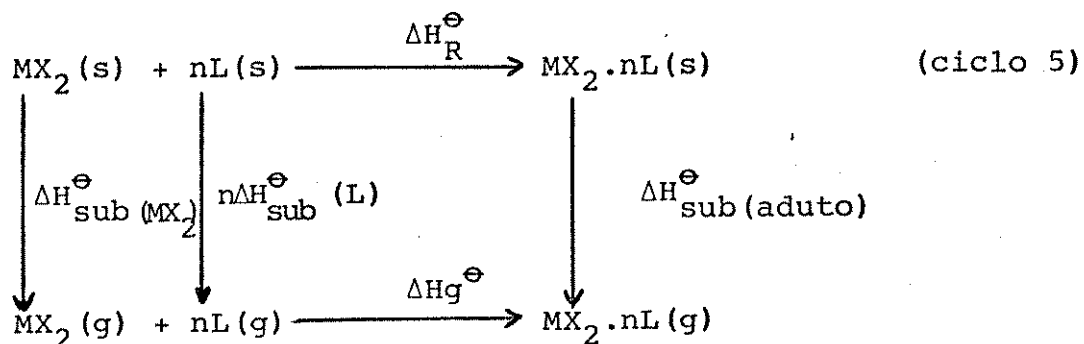
Os dados de $\Delta H_M^\ominus$ dos adutos, obtidos a partir da equação 18, estão listados na tabela 10. Os valores de entalpias de sublimação ($\Delta H_{\text{sub}}^\ominus$) dos haletos metálicos e do ligante (tabela 9) foram obtidos na literatura (77-80).

5.6. Entalpia Padrão da Ligação Metal-Oxigênio ($\bar{D}(\text{M-O})$).

A entalpia padrão da ligação metal-oxigênio pode ser obtida a partir da reação em fase gasosa:



onde o valor de $\Delta H_g^\ominus$ pode ser calculado pelo uso do ciclo termodinâmico seguinte:



onde temos:

$$\Delta H_g^\ominus = \Delta H_R^\ominus - \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{MX}_2) - \text{n}\Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{L}) + \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{aduto}) \quad (20)$$

e

$$\bar{D}(\text{M-O}) = 1/\text{n} \Delta H_g^\ominus \quad (21)$$

Os resultados de termogravimetria, ponto de fusão e espectrometria de massa, indicam que provavelmente estes adutos não existem em fase gasosa. Desta forma, a entalpia de sublimação dos adutos torna-se impraticável de ser determinada. Porém, em estudo termoquímico de adutos do tipo $\text{MX}_2 \cdot 4\text{TU}$ ($\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Cd}$ e Hg (II) e $\text{TU} = \text{tiouréia}$) realizado por Ashcroft (81) foi constatado que a entalpia de sublimação destes adutos acima citados, são muito próximas entre si e da entalpia de sublimação do ligante. Nos trabalhos (46, 49, 82-88) desenvolvidos pelo grupo de termoquímica deste Instituto (IQ-UNICAMP) vem sendo feita uma estimativa do valor de $\bar{D}(\text{M-L})$, considerando a hipótese acima citada. Os valores de $\bar{D}(\text{M-O})$ calculados nesta tese se encontram listados na tabela 10, onde observamos uma boa correlação com os outros parâmetros termoquímicos.

Tabela 10. Dados Termoquímicos dos Adutos' à 298,15 K.

Adutos	$\Delta H_R^\ominus/A$	$\Delta H_F^\ominus/A$	$\Delta H_D^\ominus/A$	$\Delta H_M^\ominus/A$	$\bar{D}(M-O)/A$
ZnCl ₂ .2U	-45,94±0,69	-1.128,01±0,69	221,24	-370,19	159
ZnBr ₂ .2U	-46,05±1,52	-1.041,72±1,52	221,35	-352,35	132
ZnI ₂ .2U	-67,66±1,30	-942,71±1,30	242,96	-362,96	138
CdCl ₂ .U	-21,54±0,30	-746,55±0,30	109,19	-290,39	203
CdBr ₂ .U	-13,96±0,44	-663,78±0,44	101,61	-253,11	165
CdI ₂ .U	-30,02±0,63	-566,83±0,63	117,67	-255,37	168
CdBr ₂ .2U	-11,44±0,47	-994,77±0,47	186,74	-338,24	125
CdI ₂ .2U	-7,67±0,57	-877,99±0,57	182,97	-320,67	117
HgCl ₂ .U	-9,39±0,22	-567,20±0,22	97,04	-180,34	93
HgBr ₂ .U	2,90±0,57	-503,51±0,57	84,75	-170,55	83

A = kJmol⁻¹

Atendendo aos objetivos deste trabalho, obtivemos parâmetros termoquímicos para os adutos supra mencionados, aos quais faremos a seguir uma discursão dos dados obtidos, procurando correlacioná-los com os resultados obtidos para os derivados metilados da uréia na tabela 11.

Os valores de $\Delta H_R^\ominus$ para um conjunto de adutos de mesma estequiometria e receptor, como exemplo tomemos os adutos $ZnCl_2 \cdot 2TMU$, $ZnCl_2 \cdot 2DMU$ e $Zn_2 \cdot 2MU$ com $\Delta H_R^\ominus$: $-83,13 \pm 0,63$, $-55,28 \pm 0,33$ e $-36,27 \pm 0,51$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectivamente (48), podem ser correlacionados com o valor de $\Delta H_R^\ominus$ encontrado aqui, para aduto $ZnCl_2 \cdot 2U$ que é de $-45,94 \pm 0,69 \text{ kJ} \cdot \text{mol}$. Desta forma podemos propor, a partir deste conjunto de dados, que a ordem de basicidade dos ligantes obedece à sequência: $TMU > DMU > U > MU$. Esta mesma ordem é encontrada para os outros conjuntos de adutos estudados, exceto para os adutos de mercúrio, onde ocorre inversão nos valores de MU e U , porém devido a uma grande proximidade dos valores, uma certa flexibilidade no final da sequência pode ser perfeitamente aceitável.

Uma linearidade foi encontrada na relação $\Delta H_R^\ominus$ versus massa molecular do ligante, em adutos da mesma estequiometria e mesmo receptor. Desta relação a entalpia de reação para adutos de trimetiluréia foi estimada (48). Para um dado conjunto de adutos, introduzimos o valor de $\Delta H_R^\ominus$ para o aduto de uréia e o comportamento observado é mostrado nos gráficos das figuras 21 e 22, onde os valores de $\Delta H_R^\ominus$ são plotados na ordenada e a massa molecular na abcissa. A linearidade observada para os derivados é agora descontínua com a presença da uréia. Para $\Delta H_{\text{sub}}^\ominus$ destes ligantes, o mesmo comportamento é observado. Como a uréia possui massa molecular menor, se esperaria uma entalpia de sublimação menor. Portanto pa

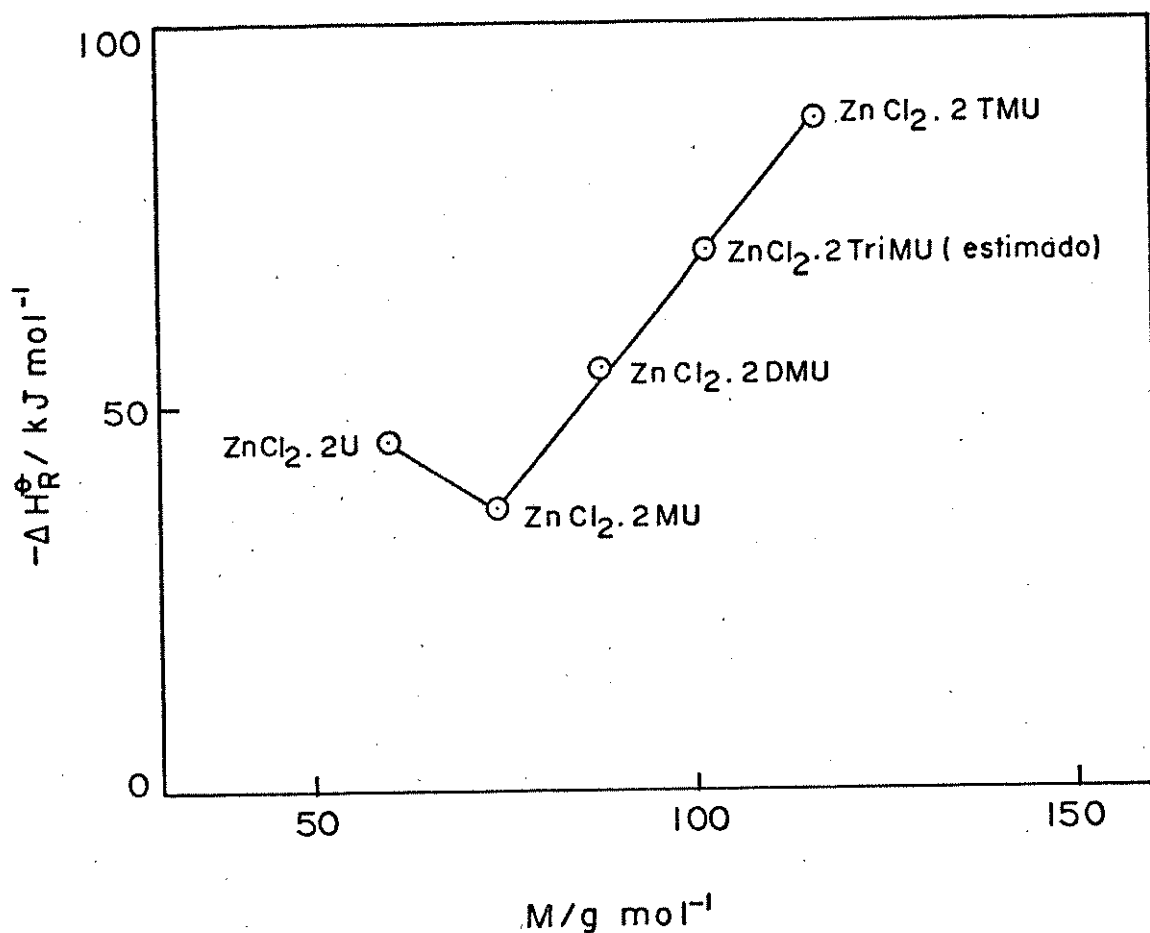


Figura 21. Gráfico de $\Delta H_R^\ominus$ vs M (massa molecular do ligante) para os adutos da uréia e derivados, com ZnCl_2

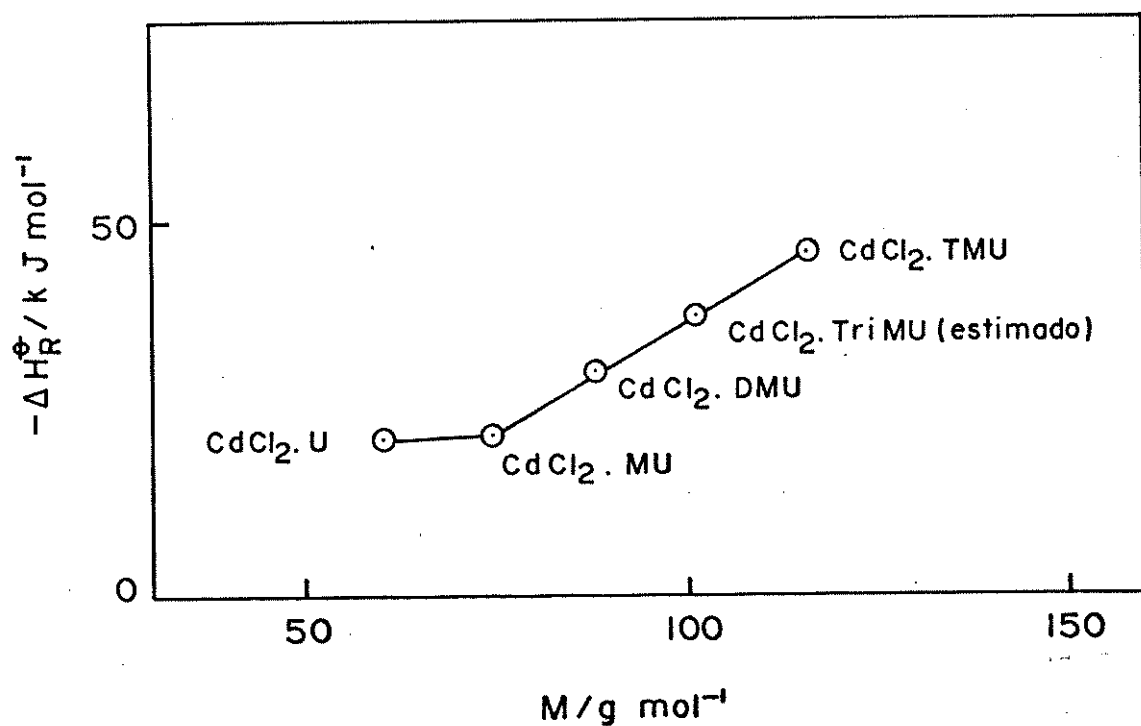


Figura 22. Gráfico de $\Delta H_R^\ominus$ vs M (massa molecular do ligante) para os adutos de uréia e derivados com CdCl_2 .

ra este conjunto de moléculas deveríamos ter uma linearidade. Como se sabe nas moléculas de uréia existe uma forte tendência, em auto-associação devido às pontes de hidrogênio. Desta maneira o afastamento da linearidade para um valor mais alto da entalpia de sublimação, possivelmente esteja relacionado com as associações moleculares.

A acidez dos haletos metálicos é analisada em função do parâmetro $\Delta H_R^\ominus$, desde que os adutos tenham a mesma estequiometria. Observando os valores de $\Delta H_R^\ominus$ da tabela 10, torna-se difícil fazer uma generalização da acidez englobando os três íons metálicos. No entanto, para os bisadutos notamos que $Zn > Cd$ para brometos e iodetos. A acidez $Cd > Hg$ é válida para os cloretos e brometos. Porém analisando, de modo geral, os valores de $\Delta H_R^\ominus$, podemos inferir que a acidez decresce na ordem $Zn > Cd > Hg$. Os dados da tabela 11 referentes aos derivados da uréia, também apresentam esta ordem.

A estabilidade termodinâmica de uma dada reação é dirigida pela sua constante de equilíbrio e pela variação de energia livre, definidas pelas equações seguintes:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}} \quad (22)$$

e

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (23)$$

Devemos agora considerar a variação de entropia para as reações estudadas. A sua contribuição deve ser aproximadamente igual para cada reação, uma vez que existe uma grande similaridade no tratamento termoquímico para cada reação. Desta forma há uma

participação constante em cada reação, que numa comparação entre as várias reações, este valor constante pode ser desprezado. Assim, a estabilidade termodinâmica dos adutos pode ser estabelecida em termos de ΔH , visto que ΔG e ΔH seguem paralelamente.

Se analisarmos a estabilidade termodinâmica em termos de $\Delta H_f^\ominus$ temos a sequência bisadutos > monoadutos.

Os dados de entalpia reticular e de decomposição, também seguem a mesma sequência que àquela apresentada pelo entalpia de formação dos adutos. Dentro de um conjunto de adutos de mesmo íon metálico, os dados de $\Delta H_M^\ominus$ sugerem a sequência cloretos > iodetos > brometo. Esta mesma sequência é observada em relação aos valores de $\bar{D}(M-O)$.

Os dados termoquímicos referentes aos derivados da uréia apresentados na tabela 11, também são concordantes com estes resultados.

Tabela 11. Dados Termoquímicos Referentes aos Adutos de Derivados da Ureia (48).

Adutos	$\Delta H_R^\ominus/A$	$\Delta H_f^\ominus/A$	$\Delta H_M^\ominus/A$	$\Delta H_D^\ominus/A$	$\bar{D}(M-O)$	Solvente
ZnCl ₂ .2TMU	-83,13 ± 0,63	-1007,0	-334,4	185,4	142	MeOH
ZnCl ₂ .2DMU	-55,28 ± 0,33	-1060,6	-375,1	226,0	145	EtOH
ZnCl ₂ .2MU	-36,27 ± 0,51	-1023,7	-341,7	192,7	132	EtOH
ZnBr ₂ .2TMU	-88,68 ± 1,32	- 926,2	-322,0	191,0	135	MeOH
ZnBr ₂ .2DMU	-55,87 ± 0,98	- 974,8	-357,7	226,7	136	MeOH
ZnBr ₂ .2MU	-37,52 ± 0,97	- 938,6	-325,0	194,0	123	MeOH
CdCl ₂ .TMU	-44,68 ± 0,43	- 690,6	-277,0	95,8	226	EtOH
CdCl ₂ .DMU	-29,65 ± 0,33	- 716,3	-296,3	115,0	210	EtOH
CdCl ₂ .MU	-22,78 ± 0,26	- 700,5	-182,2	101,0	204	EtOH
CdBr ₂ .TMU	-32,09 ± 0,18	- 602,7	-234,7	83,2	184	EtOH
CdBr ₂ .DMU	-11,94 ± 0,22	- 623,3	-248,8	97,3	163	EtOH
CdBr ₂ .MU	- 9,58 ± 0,26	- 612,0	-239,3	87,8	161	EtOH
HgCl ₂ .TMU	-36,52 ± 0,41	- 515,0	-170,4	87,6	119	EtOH
HgCl ₂ .DMU	-16,84 ± 0,20	- 536,3	-185,0	102,2	100	MeOH
HgCl ₂ .MU	-13,91 ± 0,41	- 524,4	-175,0	92,1	97	MeOH
HgBr ₂ .TMU	-29,38 ± 0,16	- 454,5	-164,6	80,5	113	EtOH
HgBr ₂ .DMU	-15,01 ± 0,34	- 480,8	-184,5	100,4	99	EtOH
HgBr ₂ .MU	-13,29 ± 0,48	- 470,2	-175,6	91,5	97	EtOH

A = kJ.mol⁻¹

6. ENTALPIA DA LIGAÇÃO METAL-LIGANTE NO ADUTO

CaBr₂.6U

Tem sido uma preocupação no estudo calorimétrico, conduzir os resultados para que possamos obter a entalpia da ligação metal-ligante. Assim é que, para todos os adutos estudados, esta tem sido a diretriz, muito embora, somente uma maneira de calculo estimativo tem sido apresentado.

Para que se possa fazer esta determinação, sempre depa^aramos com a dificuldade que se tem em trabalhar com adutos, uma vez que, esta classe de compostos é bastante sensível ao trata^amento térmico, chegando facilmente à decomposição muito antes que venha a sublimar.

Diante desta problemática apresentada, julgamos sempre necessário encontrar uma nova maneira de se fazer a determinação da entalpia metal-ligante. O que nos parece melhor é sem dúvida, ter elementos para que o cálculo da entalpia de sublimação fosse contornado, sendo que o que parece mais simples é a determinação da entalpia reticular do aduto. Pensando desta maneira, procuramos compostos da família do zinco, onde este enfoque pudesse ser aplicado.

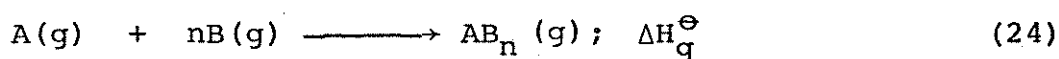
Com os haletos desta família encontramos dificuldades, porque os adutos formados não se enquadram em compostos iônicos que sirvam para as nossas finalidades. Quase sempre eles tem estequiometria 1:1 ou 1:2, sendo que o ligante tem participação "covalente" na ligação, tendo igual comportamento o haleto.

Para este cálculo é necessário a presença de um cátion onde o metal está coordenado pelo ligante definindo uma partícu-

la carregada, a qual é neutralizada pelo ânion, os quais se mantêm a uma distância de equilíbrio estático bem definida.

Com o intuito de se obter dados que possam elucidar o nosso problema, foi feito um levantamento bibliográfico criterioso dos adutos de uréia e apenas o aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$ apresentou dados cristalográficos suficientes para que se pudesse ter a distância cátion-ânion. De posse desta distância pôde-se calcular a energia reticular do aduto e através de ciclo termodinâmico chegar a entalpia de interação haleto metálico-ligante em fase gasosa.

O grande interesse em se obter a entalpia de interação em fase gasosa é porque a entalpia média da ligação metal-ligante pode ser obtida dividindo-se a entalpia da interação pelo número de ligantes. Assim,



onde

$$\bar{D}(\text{A-B}) = \Delta H_g^\ominus / n \quad (25)$$

Os resultados de entalpia de metal-ligante apresentadas nesta tese, foram baseados na hipótese já citada antes, de que a entalpia de sublimação do aduto é próxima a entalpia de sublimação ou vaporização de um mol do ligante(81). A aplicação desta hipótese é bastante aceita na literatura.

Devemos dizer que, o aparecimento desta hipótese deve-se a publicação de resultados de pesquisa de nosso laboratório

de 1978(82), sendo que, houve contribuição para a hipótese, resultados termoquímicos publicados anteriormente por Ashcroft(81) em estudo da entalpia de sublimação de adutos de tiouréia. Este autor observou que a entalpia de sublimação dos adutos apresenta valores muito próximos da entalpia de sublimação da tiouréia.

Recentemente, Burkinshaw e Mortimer(89) obtiveram a entalpia de sublimação de uma série de adutos de metais de transição com ligantes moleculares monodentados e observaram que a entalpia de sublimação dos adutos varia em torno de $\pm 10 \text{ kJmol}^{-1}$, em relação à entalpia de sublimação do ligante. Esta observação vem reforçar a hipótese usada em nossos trabalhos.

Em outro trabalho Ashcroft(90) calculou a energia da ligação Ni-S no aduto $\text{NiBr}_2 \cdot 6\text{TU}$ a partir da entalpia de formação do aduto, obtida por via calorimétrica em solução, das entalpias de formação do sal e ligante, e da entalpia reticular, calculada pela equação de Kapustinskii(91) cujo valor pode ser dada pela equação:

$$U = \frac{287,2 (\sum n) Z_K \cdot Z_A}{r_K + r_A} \left(1 - \frac{0,345}{r_K + r_A}\right) + 2,5 (\sum n) Z_K \cdot Z_A \quad (26)$$

onde n é igual ao número total de cátions e ânions no composto, Z_K e Z_A são as cargas dos íons e r_K e r_A são seus respectivos raios

Ashcroft(90) obteve o valor $\bar{D}(\text{Ni-S})$ $363,4 \text{ kJmol}^{-1}$ e comparou este dado com os valores $236,3$ e $295,0 \text{ kJmol}^{-1}$ para as ligações onde o níquel também era hexacoordenado com água e amônia, respectivamente. Destes dados estabeleceu a ordem para a força doadora destes átomos na sequência $0 < \text{N} < \text{S}$.

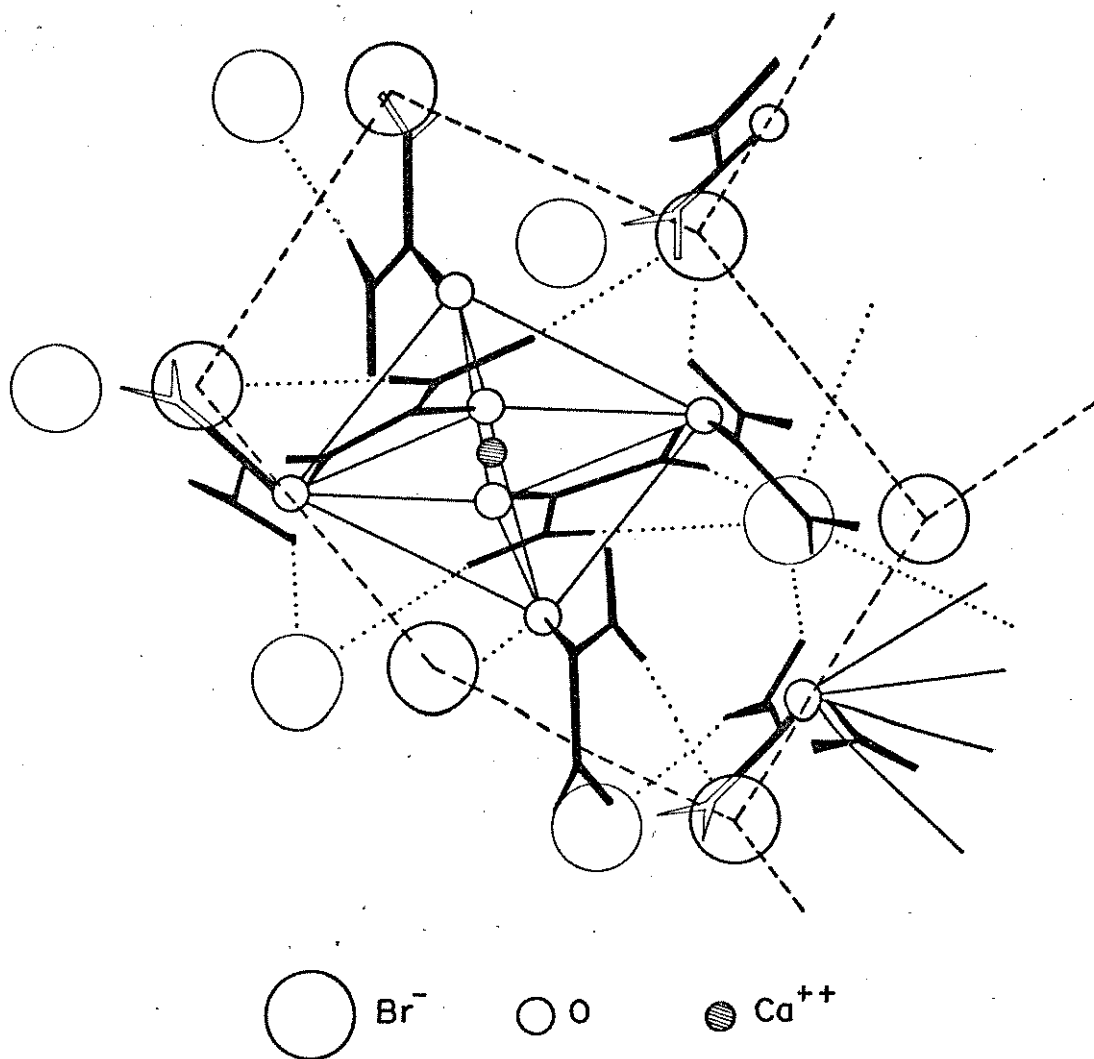


Figura 23 - Estrutura Cristalina do Aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$

O aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$ apresenta uma estrutura octaédrica (Figura 23), onde a primeira esfera de coordenação é formada por seis moléculas de uréia, ligadas ao cálcio através de átomo de oxigênio. Os átomos de bromo são mantidos presos ao retículo cristalino por ligações de hidrogênio (92).

6.1. Parte Experimental

O aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$ foi obtido pela mistura de solução alcoólica de brometo de cálcio anidro (Ecibra) e uréia (Baker) na razão molar de 1:6 (92). A mistura reagente foi mantida sob agitação constante por 5 horas aproximadamente. O solvente foi evaporado em linha de vácuo até o aparecimento do precipitado. O sólido formado foi então filtrado em placa porosa e lavado com porções de éter gelado. A secagem foi feita em linha de vácuo por várias horas a 60°C .

Os métodos físicos usados tanto na caracterização como na calorimetria foram os mesmos já descritos.

6.2. Resultados e Discussões

O aduto em estudo possui estequiometria 1:6 estabelecida por análise do metal ($\% \text{Ca}_{\text{cal}} = 7,15$ e $\% \text{Ca}_{\text{enc}} = 7,13$) e funde no intervalo de temperatura de $147-148^{\circ}\text{C}$. A curva TG deste aduto apresenta três inflexões de perda de massa. A primeira referente à perda de massa das moléculas do ligante (64,32% de massa calc. e 55% de massa enc.), no intervalo de $150-355^{\circ}\text{C}$. A segunda etapa (10% de massa) não está relacionada a nenhuma parte definida da molécula. A terceira etapa, referente a saída do haleto metálico (MX_2), a qual deu-se no intervalo de $654,8-731,8^{\circ}\text{C}$. Restou um percentual de 14% de resíduo.

O espectro infravermelho do composto apresenta a banda CO em 1650 cm^{-1} e a banda CN em 1500 cm^{-1} . Na uréia livre a banda CO aparece em 1686 cm^{-1} e a CN em 1464 cm^{-1} . Estes deslocamentos de bandas indicam que o cálcio liga-se a uréia pelo oxigênio.

As entalpias de dissolução das espécies em etanol, foram calculadas por método descrito anteriormente. Em cada sistema foram feitas quatro medidas como mostram as Tabelas 43, 44 e 45 (Apêndice). A tabela 12 apresenta os parâmetros termoquímicos calculados através dos ciclos termodinâmicos e das equações apresentadas anteriormente, quando nos referimos aos adutos da família do zinco. Foram usados os seguintes dados auxiliares: $\Delta H_f^{\ominus}(\text{CaBr}_2, \text{s}) -682,80 \text{ kJmol}^{-1}$ (77), $\Delta H_{\text{Sub}}^{\ominus}(\text{CaBr}_2, \text{g}) 284,5 \text{ kJmol}^{-1}$ (77) além de $\Delta H_f^{\ominus}$ e $\Delta H_{\text{Sub}}^{\ominus}$ da uréia apresentados na tabela 9.

Tabela 12. Dados termoquímicos em kJmol^{-1} obtidos a 298,15 K.

Aduto	$-\Delta H_1^\ominus$	$\Delta H_2^\ominus$	$\Delta H_3^\ominus$	$-\Delta H_R^\ominus$	$-\Delta H_f^\ominus$	$-\Delta H_M^\ominus$	$\Delta H_D^\ominus$	$\bar{D}(\text{Ca-O})$
$\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$	$122,38 \pm 0,08$	$11,48 \pm 0,09$	$37,63 \pm 0,20$	$91,13 \pm 0,37$	2775,0	901,5	617	136

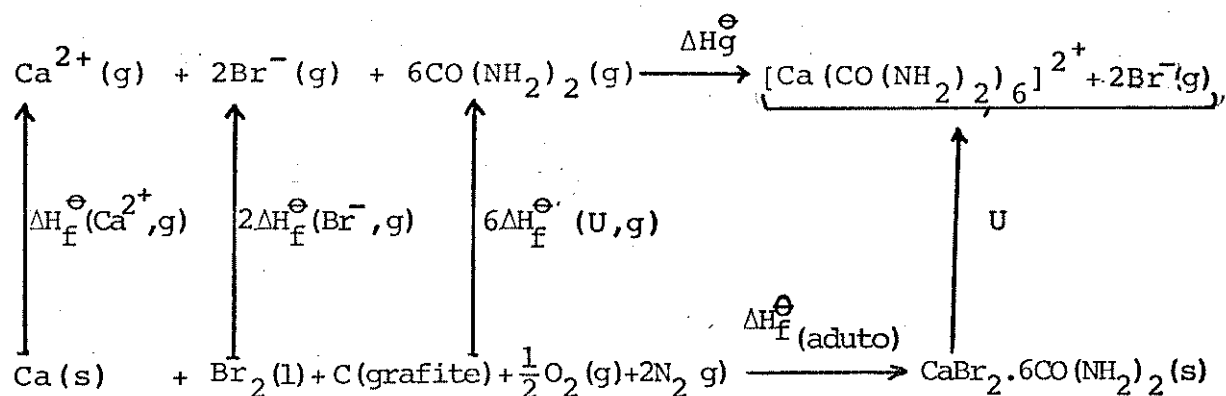
Obtido o valor de entalpia cálcio-oxigênio devemos agora considerar o aduto em pauta, e através dos dados cristalográficos determinar a distância cátion-ânion e daí calcular a energia reticular, cujo valor será importante na nova determinação da entalpia cálcio-oxigênio. Assim sendo, para o aduto $\text{CaBr}_2 \cdot 6\text{U}$, cujo retículo cristalino é monoclinico com grupo espacial $P2_1/c$, $a = 10,203$, $b = 7,881$, $c = 13,336 \text{ \AA}$ e $\beta = 94,07(92)$, calculamos a distância l , que é igual ao raio total de uma unidade do composto pela equação seguinte(93),

$$l = [(x_1 - x_2)^2 a^2 + (y_1 - y_2)^2 b^2 + (z_1 - z_2)^2 c^2 + 2(z_1 - z_2)(x_1 - x_2)c.a.\cos\beta]^{1/2}, \quad (27)$$

onde x , y e z são os parâmetros de posição dos átomos de cálcio e bromo. O valor de l encontrado é de $6,88 \text{ \AA}$, sendo este valor a soma dos raios do cátion e do ânion.

Aplicando este valor de l ($r_K + r_A$) na equação 26, obtemos a entalpia reticular 1058 kJmol^{-1} , a qual foi aplicada no

ciclo termodinâmico abaixo, juntamente com $\Delta H_f^\ominus(\text{aduto})$ apresentado na tabela 12 e os dados auxiliares $\Delta H_f^\ominus(\text{Ca}^{2+}, \text{g})$ 1926 kJmol^{-1} (77), $\Delta H_f^\ominus(\text{Br}^-, \text{g})$ $-233,0 \text{ kJmol}^{-1}$ (77) e $\Delta H_{\text{Sub}}^\ominus(\text{U})$ e $\Delta H_f^\ominus(\text{U}, \text{S})$ apresentados na tabela 9.



ciclo 6

onde:

$$-\Delta H_g^\ominus = 6\Delta H_f^\ominus(\text{U}, \text{g}) + 2\Delta H_f^\ominus(\text{Br}^-, \text{g}) + \Delta H_f^\ominus(\text{Ca}^{2+}, \text{g}) - \Delta H_f^\ominus(\text{aduto}) - \text{U} \quad (28)$$

O valor de $\Delta H_g^\ominus$ encontrado pelo ciclo foi de 1701 kJmol^{-1} o qual aplicando na relação $\bar{D}(\text{Ca-O}) = \frac{1}{6} \Delta H_g^\ominus$ obtivemos o valor de $283,5 \text{ kJmol}^{-1}$.

6.3. Conclusões

Em princípio o valor encontrado está bastante diferente do valor estimado de 136 kJmol^{-1} , mas devemos lembrar que este valor isolado torna-se insuficiente para uma comprovação precisa dos dados estimados. Para tal seriam necessários se obter

pelos dois métodos uma série de dados, a fim de examinar a tendência dos mesmos e quem sabe até propor alguma relação empírica. O que podemos a priori dizer é que, as entalpias de ligação cálcio-oxigênio obtidas por nós se aproxima do valor de entalpia de ligação níquel-nitrogênio (90). Notamos que o nosso valor é superior ao encontrado para $\bar{D}(\text{Ni-O})$ no aquo complexo.

Este tipo de Estudo sistemático iniciado, se levado a frente, apresentará sem dúvida bons resultados, ficando então, na dependência de se ter dados cristalográficos convenientes.

7. CONCLUSÕES GERAIS

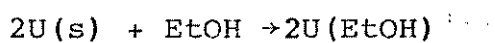
Os dados obtidos neste trabalho nos permitem chegar às seguintes conclusões:

- 1 - Foram isolados os adutos $\text{ZnX}_2 \cdot 2\text{U}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$), $\text{CdX}_2 \cdot \text{U}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br} \text{ e } \text{I}$), $\text{CdX}_2 \cdot 2\text{U}$ ($\text{X} = \text{Br} \text{ e } \text{I}$) e $\text{HgX}_2 \cdot \text{U}$ ($\text{X} = \text{Cl} \text{ e } \text{Br}$), os quais após a caracterização foram estudados termoquimicamente.
- 2 - Os resultados das análises térmicas, indicam que os adutos decompõem-se ao aquecimento. Os espectros de massa não apresentam o íon molecular do aduto. Estes dados sugerem que os adutos não existem em fase gasosa.
- 3 - Os espectros infravermelho apresentam um deslocamento das bandas CO e CN para regiões de frequências mais baixa e mais alta respectivamente, indicando que o ligante coordena-se ao metal pelo átomo de oxigênio.
- 4 - Foram feitas as dissoluções dos adutos, haletos e ligantes, em solvente adequado, por via calorimétrica. Através de ciclos termoquímicos, foram calculadas as entalpias padrão da reação ácido base ($\Delta H_R^\ominus$), entalpia padrão de formação ($\Delta H_f^\ominus$), entalpia padrão de decomposição ($\Delta H_D^\ominus$) e entalpia padrão reticular ($\Delta H_M^\ominus$).
- 5 - Para os adutos de mesma estequiometria, os valores de $\Delta H_R^\ominus$ possibilitam a obtenção da acidez dos haletos. No nosso caso os valores indicam a sequência $\text{Zn} > \text{Cd} > \text{Hg}$.

- 6 - Usando-se a hipótese de que a entalpia de sublimação do aduto seja igual a entalpia de sublimação de um mol do ligante, foi possível estimar a entalpia da ligação metal-oxigênio $\bar{D}(M-O)$, obtendo-se a sequência: $\bar{D}(Zn-O) > \bar{D}(Cd-O) > \bar{D}(Hg-O)$.
- 7 - Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho com aqueles dos derivados metilados da uréia a ordem de basicidade dos ligantes obedece a sequência: $TMU > DMU > U > MU$.
- 8 - Com base no parâmetro $\Delta H_f^\ominus$, a estabilidade termodinâmica reflete a sequência bisadutos $>$ monoadutos. Os dados de $\Delta H_M^\ominus$ e $\Delta H_D^\ominus$ também indicam a mesma sequência.
- 9 - O aduto $CaBr_2 \cdot 6U$ foi também estudado termoquimicamente, com a finalidade de se obter a entalpia de ligação cálcio-oxigênio, sendo para isto calculada a energia reticular a partir de dados cristalográficos. A entalpia de ligação cálcio-oxigênio difere pelos dois métodos empregados.

8. APÊNDICE

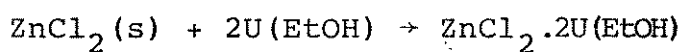
Tabela 13. Efeito térmico do processo:



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
5,37	8,94	1,268
11,06	18,41	2,573
15,81	26,32	3,653
16,91	28,16	3,733
18,99	31,62	4,407

$$\Delta H^{\ominus} = (13,78 \pm 0,17) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

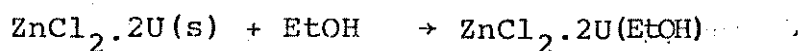
Tabela 14. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
17,94	13,16	-5,965
19,19	14,08	-6,278
21,54	15,81	-7,118
29,89	21,93	-9,785

$$\Delta H^{\ominus} = -(45,04 \pm 0,21) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

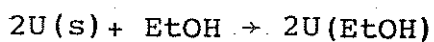
Tabela 15. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,34	1,69	0,484
14,29	5,57	1,584
16,30	6,36	1,780
18,46	7,20	1,987
26,29	10,26	2,936
41,68	16,27	4,639

$$\Delta H^\ominus = (28,46 \pm 0,14) \text{ kJmol}^{-1}$$

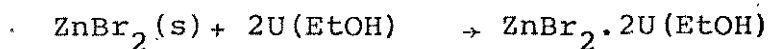
Tabela 16. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
9,36	15,58	2,120
9,47	15,77	2,193
18,60	30,97	4,130
24,41	40,64	5,271
34,05	56,69	8,080

$$\Delta H^\ominus = (13,74 \pm 0,28) \text{ kJmol}^{-1}$$

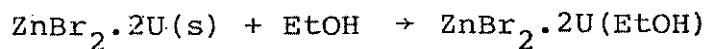
Tabela 17. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
17,75	7,88	-4,501
31,87	14,15	-8,485
45,76	20,32	-12,060
63,84	28,35	-16,017

$$\Delta H^\ominus = -(57,89 \pm 0,87) \text{kJmol}^{-1}$$

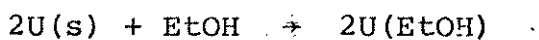
Tabela 18. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,47	3,90	0,612
18,70	5,41	0,851
21,94	6,35	0,979
23,04	6,67	1,028
33,99	9,84	1,497

$$\Delta H^\ominus = (15,39 \pm 0,09) \text{kJmol}^{-1}$$

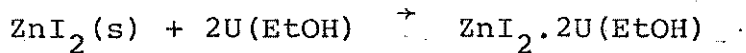
Tabela 19. Efeito térmico do processo



m/mg	$10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
11,82	19,68	2,735
16,48	27,44	3,724
18,39	30,62	4,290
19,73	32,85	4,645
20,06	33,40	4,653

$$\Delta H^\ominus = (13,93 \pm 0,09) \text{ kJmol}^{-1}$$

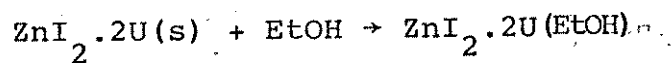
Tabela 20. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
31,41	9,84	-5,587
43,79	13,72	-7,853
48,86	15,31	-8,986
52,42	16,42	-9,436
55,20	17,29	-9,923

$$\Delta H^\ominus = -(57,61 \pm 0,30) \text{ kJmol}^{-1}$$

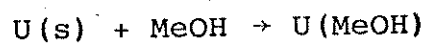
Tabela 21. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
16,55	3,77	1,500
18,30	4,17	1,622
19,28	4,39	1,664
21,20	4,83	1,740

$$\Delta H^\ominus = (37,91 \pm 0,82) \text{kJmol}^{-1}$$

Tabela 22. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,45	14,07	1,710
9,81	16,33	1,991
11,71	19,50	2,500
12,19	20,30	2,480
17,53	29,19	3,621
20,03	33,35	4,120

$$\Delta H^\ominus = (12,38 \pm 0,08) \text{kJmol}^{-1}$$

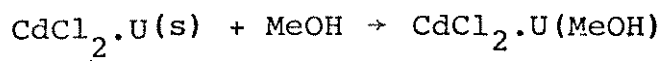
Tabela 23. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
35,76	19,51	-6,003
47,59	25,96	-8,070
53,51	29,19	-9,031
61,16	33,36	-10,389

$$\Delta H^\ominus = -(31,02 \pm 0,07) \text{ kJmol}^{-1}$$

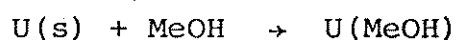
Tabela 24. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
75,31	30,94	0,751
84,04	34,53	0,865
100,10	41,13	1,320
114,70	47,13	1,354
118,23	48,58	1,501

$$\Delta H^\ominus = (2,90 \pm 0,15) \text{ kJmol}^{-1}$$

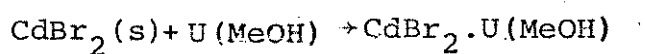
Tabela 25. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,05	13,40	1,589
11,86	19,75	2,109
12,11	20,16	2,503
15,48	25,77	3,219
17,30	28,80	3,597
18,35	30,55	3,689

$$\Delta H^\ominus = (12,30 \pm 0,09) \text{ kJmol}^{-1}$$

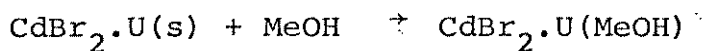
Tabela 26. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
53,76	19,75	-4,950
54,91	20,17	-4,897
70,16	25,77	-6,167
78,41	28,80	-6,938
83,18	30,56	-7,220

$$\Delta H^\ominus = -(24,06 \pm 0,22) \text{ kJmol}^{-1}$$

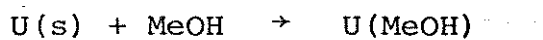
Tabela 27. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
28,22	8,49	0,219
28,35	8,53	0,192
34,38	10,35	0,225
47,18	14,20	0,327

$$\Delta H^\ominus = (2,20 \pm 0,15) \text{ kJmol}^{-1}$$

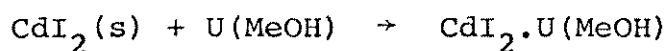
Tabela 28. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,83	8,04	1,101
5,31	8,84	1,155
7,35	12,24	1,588
8,44	14,05	1,832

$$\Delta H^\ominus = (13,11 \pm 0,13) \text{ kJmol}^{-1}$$

Tabela 29. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
20,55	5,61	-1,333
29,46	8,04	-1,992
32,38	8,84	-2,161
44,82	12,24	-3,055
51,46	14,05	-3,606

$$\Delta H^\ominus = - (25,04 \pm 0,28) \text{ kJmol}^{-1}$$

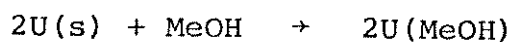
Tabela 30. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
23,34	5,48	-0,960
33,21	7,79	-1,368
35,69	8,37	-1,749
57,95	13,59	-2,444

$$\Delta H^\ominus = - (18,09 \pm 0,22) \text{ kJmol}^{-1}$$

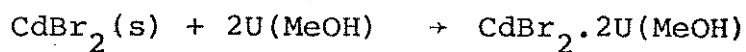
Tabela 31. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
5,98	9,96	1,292
8,58	14,29	1,817
10,48	17,45	2,231
11,99	19,96	2,491

$$\Delta H^\ominus = (12,64 \pm 0,10) \text{ kJmol}^{-1}$$

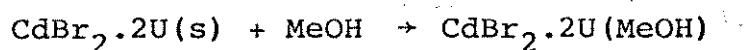
Tabela 32. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,55	4,98	-1,177
19,45	7,15	-1,670
23,76	8,73	-2,072
27,18	9,98	-2,372

$$\Delta H^\ominus = -(23,64 \pm 0,11) \text{ kJmol}^{-1}$$

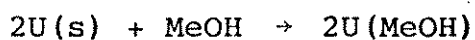
Tabela 33. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
33,83	8,62	1,101
38,85	9,90	1,283
48,39	12,33	1,660
57,95	14,77	1,890
59,96	15,28	2,052

$$\Delta H^\ominus = (13,14 \pm 0,16) \text{kJmol}^{-1}$$

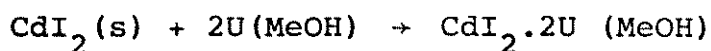
Tabela 34. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,74	14,55	1,833
9,60	15,98	1,958
14,74	24,54	2,844
16,12	26,84	3,355
17,35	28,89	3,538

$$\Delta H^\ominus = (12,20 \pm 0,18) \text{kJmol}^{-1}$$

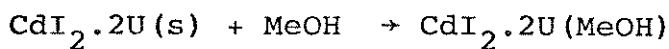
Tabela 35. Efeito térmico do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
26,65	7,28	-1,818
29,27	7,99	-2,028
44,12	12,05	-3,003
49,15	13,42	-3,422
52,89	14,44	-3,686

$$\Delta H^\ominus = -(25,33 \pm 0,13) \text{ kJmol}^{-1}$$

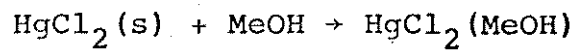
Tabela 36. Efeito térmico do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
25,52	5,25	0,345
29,34	6,03	0,397
30,69	6,31	0,431
31,33	6,44	0,444

$$\Delta H^\ominus = (6,74 \pm 0,08) \text{ kJmol}^{-1}$$

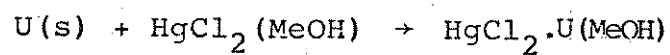
Tabela 37. Efeito térmico do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
53,25	19,61	-0,603
61,75	22,74	-0,687
65,55	24,14	-0,640
79,10	29,13	-0,883
94,96	34,98	-0,953
100,95	37,18	-1,139

$$\Delta H^\ominus = -(2,92 \pm 0,08) \text{ kJmol}^{-1}$$

Tabela 38. Efeito térmico do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
11,78	19,61	2,300
13,66	22,74	2,703
14,50	24,14	2,847
15,82	26,34	3,085
16,25	27,06	3,161
17,50	29,14	3,460

$$\Delta H^\ominus = (11,78 \pm 0,04) \text{ kJmol}^{-1}$$

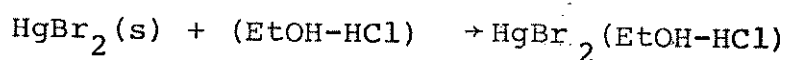
Tabela 39. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
25,85	7,80	1,443
30,43	9,20	1,702
35,33	10,65	1,962
42,12	12,70	2,357
46,38	13,99	2,517
58,14	17,53	3,168

$$\Delta H^\ominus = (18,25 \pm 0,10) \text{ kJmol}^{-1}$$

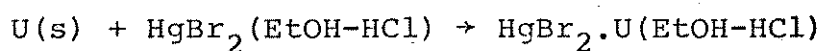
Tabela 40. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
35,47	9,84	3,070
45,63	12,66	4,076
51,81	14,38	4,606
64,73	17,96	5,570
70,30	19,51	6,086

$$\Delta H^\ominus = (31,13 \pm 0,22) \text{ kJmol}^{-1}$$

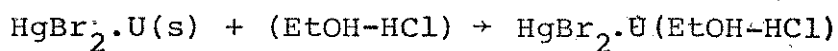
Tabela 41. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
5,91	9,84	1,241
7,60	12,65	1,530
9,36	15,58	1,887
10,79	17,97	2,102
11,72	19,51	2,296

$$\Delta H^\ominus = (11,93 \pm 0,13) \text{kJmol}^{-1}$$

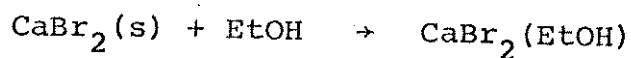
Tabela 42. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
14,27	3,39	1,354
23,89	5,68	2,360
29,38	6,99	2,793
43,68	10,39	4,140
29,83	14,23	5,720

$$\Delta H^\ominus = (40,16 \pm 0,22) \text{kJmol}^{-1}$$

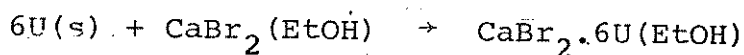
Tabela 43. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
10,68	5,34	-6,544
12,83	6,42	-7,871
15,50	7,75	-9,465
26,78	13,40	-16,401

$$\Delta H^\ominus = - (122,38 \pm 0,08) \text{ kJmol}^{-1}$$

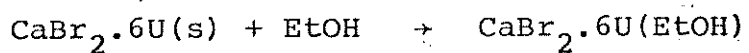
Tabela 44. Efeito térmico do processo



m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
19,25	32,05	3,643
23,13	38,51	4,533
27,94	46,52	5,411
48,28	80,39	9,154

$$\Delta H^\ominus = (11,48 \pm 0,09) \text{ kJmol}^{-1}$$

Tabela 45. Efeito térmico do processo



m/mg	n x 10 ⁵ /mol	Q _{obs} /J
17,48	3,12	1,193
20,44	3,65	1,384
23,87	4,26	1,594
25,32	4,52	1,687

$$\Delta H^\ominus = (37,63 \pm 0,20) \text{ kJmol}^{-1}$$

9. BIBLIOGRAFIA

1. F.A. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry" 4th ed. Interscience Publication, London (1980).
2. B.J. Aylett, "The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury" , Pergamon, Oxford (1973).
3. A.F. Wells, "Structural Inorganic Chemistry" 4th ed., Clarendon, Oxford (1973).
4. R.G. Pearson, J.Chem.Ed., 45, 581 (1968).
5. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers, London (1972).
6. I. Lindqvist, "Inorganic Adduct Molecules of Oxo-Compounds", Springer Verlag (1963).
7. D. Nicholls, "Complexes and First-Row Transition Elements", American Elsevier Publishing, Liverpool (1974).
8. W.B. Jensen, "The Lewis Acid-Base Concepts", Wiley Interscience Publication, New York (1980).
9. V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interactions", Plenum, London (1978).
10. E.C. Constable, Coord.Chem.Rev., 85, 5 (1982).
11. R.J. Berni, R.R. Benerito, W.M. Ayres and H.B. Jonassen, J. Inorg.Nucl.Chem., 25, 807 (1963).
12. D.P. Graddon, K.B. Heng and E.C. Watton, Aust.J.Chem., 19, 1801(1966).
13. C.W. Frank and L.B. Rogers, Inorg.Chem., 5, 615 (1966).

14. M. Nardelli, L. Cavalca e G. Fava, *Gazz.Chim.Ital.*, 87, 1232 (1957).
15. M. Nardelli, L. Coghi and G. Azzoni, *Gazz.Chim. Ital.*, 88, 235 (1958).
16. J. Zabicky, "The Chemistry of Amides", p. 2, Interscience Publishers, London (1970).
17. J.J. Lagowski, "The Chemistry of Nonaqueous Solvents", Academic, vol. IV (1976).
18. H.M. Huffman, *J.Am.Chem.Soc.*, 62, 1009 (1940).
19. Bergmann and Weizmann, *Trans. Faraday Soc.*, 34, 783 (1938).
20. W.D. Kumler and G.M. Fohlen, *J.Am.Chem.Soc.*, 64, 1944 (1942).
21. P. Vaughan and J. Donohue, *Acta Cryst.*, 5, 530 (1952).
22. W.E. Keller, *J.Chem.Phys.*, 16, 1003 (1948).
23. R.D. Waldron and R.M. Badger, *J.Chem.Phys.*, 18, 566 (1950).
24. E.R. Andrew and D. Hyndman, *Discussions Faraday Soc.*, 19, 195 (1955).
25. N. Sklar, M.E. Senko and B. Post, *Acta Cryst.*, 14, 716 (1961).
26. A. Caron and J. Donohue, *Acta Cryst.*, B25, 404 (1969).
27. D. Cook, *J.Am.Chem.Soc.*, 80, 49 (1958).
28. J.E. Stewart, *J.Chem.Phys.*, 26, 248 (1957).
29. R.M. Badger and R.D. Waldron, *J.Chem.Phys.*, 26, 255 (1957).
30. C. Airoidi, A.P. Chegas and F.P. Assunção, *Can.J.Chem.*, 60, 2132 (1982).
31. T.A. Zordan, D.G. Hurkot, M. Peterson and L.G. Hepler, *Thermo*

- chim. Acta, 5, 21 (1972).
32. C. Neubauer and G. Kerner, Liebigs Ann.Chem., 101, 340 (1957).
33. G. Ruspaggiari, Gazz.Chim.Ital., 27, 6 (1897).
34. L. Belladen and A. Ciampa. Gazz.Chim.Ital., 54, 568 (1924).
35. M. Nardelli, A. Braibanti and I. Chierici, Gazz.Chim.Ital., 87, 1226 (1957).
36. R.B. Penland, S. Mizushima, C. Curran and J.V. Quagliano, J. Am.Chem.Soc., 79, 1575 (1957).
37. P.M. Burkinshaw and C.T. Mortimer, Coord.Chem.Rev., 48, 101 (1983).
38. H.A.O. Hill, Chem.Brit., 12, 119 (1976).
39. R.J.P. Williams, Chem.Brit., 19 1009 (1983).
40. L. Lebioda, Acta Cryst., B36, 271 (1980).
41. N.S. Antonenko and Ya. A. Nuger, Russ.J.Inorg.Chem., 11, 578 (1966).
42. K. Lewinski, J. Sliwinski and L. Lebioda, Inorg.Chem., 22, 2339 (1983).
43. R.A. Jorge, Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloreto de Zinco e Cádmio e Mercúrio", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
44. A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N-(2-piridil)acetamida, e Estudo Termodinâmico dos Respectivos Haletos", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
45. J.C. Queiroz, "Termoquímica de Adutos entre Tribenzil e Trie

- tilfosfinóxidos com Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1979).
46. C. Airoidi, A.P. Chagas and M. Namora Filho, J.Inorg.Nucl. Chem., 43, 89 (1981).
47. J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N-dimetilacetamida e Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1978).
48. F.P. Assunção, "Síntese, Caracterização e Termoquímica de Adutos entre Metil, N,N-dimetil e Tetrametiluréia com Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio-II", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1980).
49. O.A. Oliveira, "Preparação, Caracterização e Termoquímica de Adutos entre N,N-Dimetilformamida com Haletos de Zinco(II) , Cádmio(II) e Mercúrio(II)", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1981).
50. C. Airoidi, Inorg.Chem., 20, 998 (1981).
51. J.M.M.M. Lira, "Interação de Haletos de Antimônio(III) com Amidas em Solução de 1,2-Dicloroetano", Tese de Mestrado, IQ - UNICAMP, (1981).
52. J.C. Queiroz, "Adutos entre Haletos da Família do Zinco com Hexametilfosforamida e Trifenilfosfinóxido: Um Estudo Termoquímico", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1983).
53. A.I. Vogel, "Análise Orgânica Qualitativa", tradução da 3.ed. Ao Livro Técnico S.A., vol. 1, Rio de Janeiro (1977).
54. R.T. Hamilton, J.A.V. Butler, J.Chem.Soc., 2283 (1932).
55. D. Christov, Camppt.Rend.Acad.Bulgare Sci., 16, 177 (1963) - Chem.Abst., 60, 1310g (1964).

56. H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Practice", Pergamon, 2th ed. (1967).
57. D. Zugmunt, Roczn.Chem., 44, 687 (1970).
Chem.Abstr., 73, 60015a (1970).
58. G. Schwarzenbach and H.A. Flaschka, "Complexiometric Titration", Methuen & Co. Ltd., London, (1969).
59. W.W.M. Wendlandt "Thermal Methods of Analysis", John Wiley & Sons, p. 179 (1974).
60. Manual de Termobalança TGS-1, Perkin-Elmer Co., Norwalk, Connecticut, U.S.A.
61. I. Wadsö, "Science Tools", 13, 33 (1966).
62. M.L.C.P. Silva, "Termoquímica de Adutos de Ligantes Heterocíclicos com Cloreto de Zinco, Cádmio e Mercúrio", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1985).
63. International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission of Physicochemical Measurements and Standards Sub-Commission on Calibration and Test Materials. E.F.G. Henrington, Pure Appl.Chem., 40, 392 (1974).
64. J. Irving and I. Wadsö, Acta Chem.Scand., 18, 195 (1964).
65. S. Sunner and I. Wadsö, Science Tools, 13, 1 (1964).
66. G. Ojelund and I. Wadsö, Acta Chem.Scand., 21, 1838 (1967).
67. J.D. Hill, G. Ojelund and I. Wadsö, J.Chem. Thermodynamics, 1, 111 (1969).
68. C.E. Wanderzee and D.L. King, J.Chem. Thermodynamics, 4, 675 (1972).

69. J.L. Curnutt, Ph.D. Thesis University of Nebraska (1968), citada na referência 68.
70. S.R. Gunn, J.Chem. Thermodynamics, 2, 535 (1970).
71. S.R. Gunn, J.Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).
72. G.L. Squares, "Practical Physics", McGraw-Hill, London (1968).
73. M.A. Baldwin, A.M. Kirkien-Konasiewicz, A.G. Loudon, A. Maccoll and D. Smith, J.Chem.Soc. B, 34 (1968).
74. R.A. Bailey and W.J. Tangredi, J.Inorg.Nucl.Chem., 38, 2221 (1976).
75. A. Yamaguchi, T. Miyazawa, T. Shimanouchi and S. Mizushima. Spectrochim. Acta, 10, 170 (1957).
76. K. Nakamoto, "Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York 3th ed., p. 342 (1977).
77. D.D. Wagman, W.H. Evans, S.V.B. Parker, R. Schumm, I. Halow, S.M. Bailey, K.L. Churney and R.L. Nuttall, "The NBS Tables of Chemical Thermodynamic Properties", J.Phys.Chem. Reference Data (1982), 11, Supplement nº 2.
78. O. Kubachewski, E.L. Evans and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon (1967).
79. F.J. Keneshea and Cubicciotti, J.Chem.Phys., 40, 1778 (1964).
80. K. Suzuki, S. Ōnishi, T. Koide and S. Seki, Bull.Chem.Soc. Jpn., 29, 127 (1956).
81. S.J. Ashcroft, J.Chem.Soc., A, 1020 (1970).
82. R.A. Jorge, C. Airolidi and A.P. Chagas, J.Chem.Soc. Dalton

- Trans., 1102 (1978).
83. C. Airoidi, A.P. Chagas and A.S. Gonçalves, *Thermochim.Acta* ,
33, 371 (1979).
84. J.A. Simoni, C. Airoidi and A.P. Chagas, *J.Chem.Soc. Dalton
Trans.*, 156 (1980).
85. J.C. Queiroz, C. Airoidi and A.P. Chagas, *J.Inorg.Nucl.Chem.*,
43, 1207 (1981).
86. F.P. Assunção, A.P. Chagas and C. Airoidi, *J.Chim.Phys.*, 79 ,
253 (1982).
87. C. Airoidi, A.P. Chagas and F.P. Assunção, *J.Chem.Soc.Dalton
Trans.*, 1823 (1980).
88. O.A. Oliveira, A.P. Chagas and C. Airoidi, *Inorg.Chem.*, 22 ,
136 (1983).
89. P.M. Burkinshaw and C.T. Mortimer, *J.Chem.Soc. Dalton Trans.*,
75 (1984).
90. S.J. Ashcroft, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 33, 603 (1971).
91. K.B. Yatsimirskii, *Russ.J.Inorg.Chem.*, 6, 265 (1961).
92. L. Lebioda and K. Stadnicka, *Acta Cryst.*, B33, 2905 (1977).
93. D.E. Sands, "Introducion A La Cristalografía," Editorial Re -
verté, S.A., Barcelona, 1974.