

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde à redação final da Tese defendida por Luis Carlos Ramos dos Santos e aprovado pela Comissão Julgadora"

28 de fevereiro de 1989



Prof. Dr. Pedro O. Dunstan L.

Síntese, Caracterização e Termoquímica
de Adutos Envolvendo Trialeto de
Arsênio com Amidas e Tioamidas

LUIZ CARLOS RAMOS DOS SANTOS
Tese de Doutorado

Orientador: Prof. Dr. Pedro O. Dunstan L.

Campinas
1988

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Dedico este trabalho:

- aos meus pais, pelas dificuldades durante meus primeiros anos de escolaridade e sua compreensão durante toda minha vida.
- aos meus irmãos pelo incentivo e apoio.
- à minha esposa Mariazinha por reconhecimento e gratidão.
- aos meus filhos Luiz e ao neném que vai chegar.
- ao meu inesquecível amigo Ivan (em memória-11.09.87), que deixou em nossos corações uma profunda tristeza. "Nós Vos havíamos suplicado, Senhor, que prolongasse seus dias; Vós lhe destes o eterno descanso; bendita seja a Vossa Santa Vontade".

AGRADECIMENTOS

- ao Prof.Dr. Pedro Oliver Dunstan Lozano, orientador e amigo neste trabalho;
- à Universidade Federal da Paraíba, pela oportunidade oferecida;
- à Direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas;
- à CAPES/PICD/UFPb pelas bolsas de estudo;
- ao Prof.Dr. Aécio Pereira Chagas, pelas sugestões;
- aos Profs. Drs. Claudio Airoidi, José de Alencar Simoni e Yoshitaka Gushikem, pelo apoio;
- aos colegas do Departamento de Química da UFPb, pela amizade;
- a todos os amigos de Pós-graduação (alunos) que, direta ou indiretamente, prestaram colaboração;
- às Sras. Neusa Maria C. de Moraes, Claudete B. Amâncio e às Srtas. Cássia Regina Rigoletto e Clotilde M. Roberto, pela colaboração na purificação de solventes, na realização de algumas medidas e amizade;
- à Valda Gostautas Carvalho, pelo excelente trabalho datilográfico;
- aos professores e funcionários do Instituto de Química que, de uma forma ou de outra, colaboraram neste trabalho.

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

TMTU	= tetrametiltiouréia
DMTA	= N,N-dimetiltioacetamida
DMTF	= N,N-dimetiltioformamida
TU	= tiouréia
TA	= tioacetamida
DMA	= N,N-dimetilacetamida
A	= acetamida
ϕ	= função padrão
S	= entropia
H	= entalpia
Δm	= variação da perda de massa
ΔT	= variação da temperatura
kJ	= quilo Joule
s	= sólido
l	= líquido
g	= gás
L	= ligante
n	= número de moles
M	= arsênio
EA	= etanolamina
DEA	= dietanolamina
EtOH	= álcool etílico
AcTa	= acetona
sol	= solução
solv	= solvente
PhMe ₂ As	= dimetilfenilarsina
Py	= piridina
(PhNH) ₂ CS	= tiocarbonilida
Phen	= 1,10-fenantrolina
Bipy	= 2,2'-bipiridina
Diox	= dioxano
dmit	= 1,3-dimetil-2(3H)-imidazoletiona
NMe ₃	= trimetilamina
DMF	= N,N-dimetilformamida

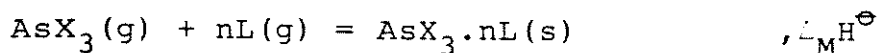
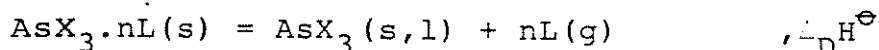
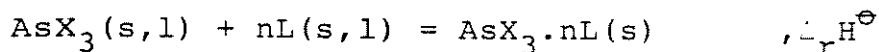
RESUMO

Foram sintetizados adutos sólidos de fórmula geral $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ ou I ; $\text{L} = \text{TMTU}, \text{DMTA}, \text{DMTF}, \text{TU}, \text{TA}, \text{DMA}$ ou A ; $n = 1$ ou 2) pela interação em solução dos trialeto de arsênio e ligantes. Os adutos foram caracterizados por análise elementar, pontos de fusão, análise termogravimétrica, espectroscopia na região do infravermelho e espectrometria de massa.

Os adutos sofrem decomposição por aquecimento. No espectro de massa dos adutos são observadas apenas as fragmentações dos ligantes e trialeto de arsênio.

Os dados de infravermelho indicaram que os ligantes coordenam-se ao átomo de arsênio através do átomo de oxigênio do grupo carbonila, no caso das amidas, e pelo átomo de enxofre do grupo tiocarbonila, no caso das tioamidas. Com base nos espectros na região do infravermelho à baixa frequência, é proposta a estrutura de bipirâmide trigonal para os adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{L}$ e $\text{AsBr}_3 \cdot \text{L}$.

Os adutos, trialeto de arsênio e ligantes tiveram as suas variações de entalpia padrão de dissolução, em solventes adequados, determinadas e através de ciclos termoquímicos foram calculadas as variações de entalpia padrão para os processos.



Também foram calculadas as variações de entalpia padrão de formação dos adutos ($\Delta_{\text{f}} H^\ominus$) e as energias médias das ligações arsênio-oxigênio ($\bar{D}_{(\text{As}-\text{O})}$) ou arsênio-enxofre ($\bar{D}_{(\text{As}-\text{S})}$).

Os dados calorimétricos possibilitam concluir a ordem de acidez $\text{AsCl}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{AsI}_3$ e em geral a ordem de basicidade $\text{DMTF} > \text{TA}^- > \text{TMTU} > \text{DMA} > \text{A} > \text{DMTA} > \text{TU}$.

Estabelecem-se correlações entre diferentes parâmetros termoquímicos e entre parâmetros termoquímicos e o tipo de átomo doador, a substituição de átomos de hidrogênio por grupos metila nos ligantes, etc.

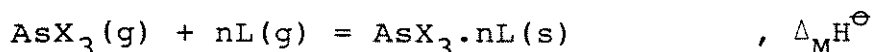
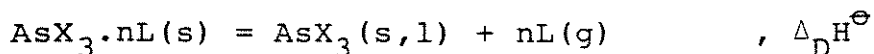
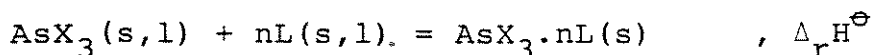
ABSTRACT

Adducts $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{or I}$; $\text{L} = \text{TMTU}, \text{DMTA}, \text{DMTF}, \text{TU}, \text{TA}, \text{DMA}, \text{or A}$; $n = 1 \text{ or } 2$) were isolated and characterized by elemental analysis, melting point determination, thermogravimetric analysis, infrared spectroscopy and mass spectrometry.

All adducts decompose on heating. The mass spectra of adducts showed only the fragmentations of ligands and trihalides of arsenic.

The infrared data showed the coordination of ligands to the arsenic atom through the oxygen atom of the carbonyl group in the case of amides and through the sulfur atom of the thio-carbonyl group in the case of the thioamides. On the base of infrared spectra of the adducts in the low frequencies region, it is proposed the trigonal bipyramidal structure for $\text{AsCl}_3 \cdot \text{L}$ and $\text{AsBr}_3 \cdot \text{L}$ adducts.

The standard enthalpies of dissolution of the adducts, arsenic trihalides and ligands, in several solvents, were determined and, by means of thermochemical cycles, the standard enthalpies for the following processes were calculated:



The standard enthalpies of formation of adducts ($\Delta_{\text{f}}\text{H}^\ominus$) were also calculated and, the medium energy of arsenic-oxygen ($\bar{D}_{(\text{As}-\text{O})}$) or arsenic-sulfur ($\bar{D}_{(\text{As}-\text{S})}$) bonds were estimated.

The thermochemical data allow the conclusion of the acidity order $\text{AsCl}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{AsI}_3$ and the general basicity order $\text{DMTF} > \text{TA} \sim \text{TMTU} > \text{DMA} > \text{A} > \text{DMTA} > \text{TU}$.

Correlations between several thermochemical parameters and between thermochemical parameters and the kind of the donation atom, the substitution of atoms of hydrogen by methyl groups in the ligands, etc., are established.

ÍNDICE

	pag.
1. INTRODUÇÃO	1
1.1. Adutos	2
1.2. Amidas e Tioamidas	3
1.3. Adutos de trialeto de arsênio.....	6
1.4. Termoquímica de Adutos	7
2. OBJETIVOS	13
3. PARTE EXPERIMENTAL	15
3.1. Purificação dos Solventes	15
3.2. Preparação e Purificação dos Reagentes	16
3.3. Preparação e Purificação dos Adutos	18
3.4. Análises Elementares	21
3.4.1. Análise de haleto	21
3.4.2. Análise de nitrogênio	22
3.4.3. Análise de hidrogênio e carbono	23
3.4.4. Determinações de intervalos de fusão	23
3.5. Espectros de Absorção na Região do Infra- vermelho	23
3.6. Espectrometria de Massa	24
3.7. Análises Termogravimétricas	24
3.8. Medidas Calorimétricas em Solução	24
3.10. Calibração Elétrica do Calorímetro	27
3.11. Determinação da Entalpia Padrão de Dissolu- ção ($\Delta_i H^\ominus$)	29
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	34
4.1. Análises Elementares e Características Ge- rais dos Adutos	34

	pag.
4.2. Pontos de Fusão dos Adutos	34
4.3. Análise Termogravimétrica	37
4.3.1. Adutos $\text{AsCl}_3 \cdot n\text{L}$	61
4.3.2. Adutos $\text{AsBr}_3 \cdot n\text{L}$	61
4.3.3. Adutos $\text{AsI}_3 \cdot n\text{L}$	62
4.4. Espectro de Massa	62
4.5.1. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho	72
4.5.2. Espectroscopia de absorção na região do infravermelho à baixa frequência	81
4.6. Termoquímica dos Adutos	87
4.6.1. Observações gerais	87
4.6.2. Variação de entalpia padrão de rea- ção ácido-base ($\Delta_r H^\ominus$)	90
4.6.3. Variação de entalpia padrão de for- mação dos adutos ($\Delta_f H^\ominus$)	92
4.6.4. Variação da entalpia padrão de decom- posição dos adutos ($\Delta_d H^\ominus$)	95
4.6.5. Variação de entalpia padrão reticular dos adutos ($\Delta_M H^\ominus$)	96
4.6.6. Variação de entalpia padrão ácido- -base em fase gasosa ($\Delta_r H^\ominus(g)$)	98
4.6.7. Variação de entalpia padrão média da ligação As-O e As-S ($\bar{D}_{(\text{As-O})}$ e $\bar{D}_{(\text{As-S})}$) 4.6.7.1. Estimativa de $\Delta_S^g H^\ominus$ (ou $\Delta_L^g H^\ominus$) dos adutos	100
4.6.8. Correlações	111

4.6.8.1. Acidez e basicidade relativas	111
4.6.8.2. Donicidade dos ligantes ...	112
4.6.8.3. Dureza e moleza dos ácidos e bases de Lewis	113
4.6.8.4. Correlação de outros parâmetros	115
4.6.8.5. Correlação de $\bar{D}_{(As-O \text{ ou } As-S)}$ com a substituição ou tipo de átomo doador do ligante ...	116
4.6.8.6. Correlação de $\Delta_f H^\ominus(\text{aduto(s)})$ e $\Delta_f H^\ominus(\text{ligante(s,l)})$	122
5. CONCLUSÕES	124
6. BIBLIOGRAFIA	127
APÊNDICE A	137
APÊNDICE B	158

ÍNDICE DAS TABELAS

	pag.
Tabela 1. Resultados das análises elementares dos adutos	35
Tabela 2. Pontos de fusão e higroscopicidade dos sais e ligantes	36
Tabela 3. Pontos de fusão observados dos adutos ...	37
Tabela 4. Resultados de termogravimetria dos adutos	39
Tabela 5. Massa e composição possível dos fragmentos dos ligantes	71
Tabela 6. Algumas frequências observadas e atribuições feitas nos espectros IV dos ligantes livres e adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$ (cm^{-1})	80
Tabela 7. Frequências observadas e atribuições feitas para os espectros IV à baixa frequência (cm^{-1}) dos adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{L}$	83
Tabela 8. Frequências observadas e atribuições feitas para o espectro IV à baixa frequência (cm^{-1}) dos adutos $\text{AsBr}_3 \cdot \text{L}$	84
Tabela 9. Variação de entalpia padrão de dissolução obtidas por calorimetria de solução	88
Tabela 10. Variação de entalpia padrão de reação ácido-base ($\Delta_r H^\ominus$) dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$	91
Tabela 11. Variação da entalpia padrão de formação e sublimação ou vaporização dos ligantes e trialeto de arsênio	94
Tabela 12. Variação de entalpia padrão de formação dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$	94

Tabela 13. Variação de entalpia padrão de decomposição dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$	96
Tabela 14. Variação de entalpia padrão reticular dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$	97
Tabela 15. Variação de entalpia padrão de reação ácido-base em fase gasosa $[\Delta_r H^\ominus(\text{g})]$ dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$	99
Tabela 16. Variação de entalpia padrão média da ligação As-O e As-S $[\bar{D}_{(\text{As-O})}]$ e $[\bar{D}_{(\text{As-S})}]$ dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$	100
Tabela 17. Dados termoquímicos dos adutos em kJ/mol	102
Tabela 18. Dados termoquímicos dos adutos em kJ/mol	103
Tabela 19. Correlações entre $\bar{D}_{(\text{As-S})}$ e $\Delta_M H^\ominus(\text{adutos})$	110
Tabela 20. Correlação entre $\bar{D}_{(\text{As-O})}$ e $\Delta_M H^\ominus(\text{adutos})$ com DMA	110
Tabela 21. Correlação entre $\bar{D}_{(\text{As-O})}$ e $\Delta_M H^\ominus(\text{adutos})$ com A	110
Tabela 22. Correlação de $\Delta_f H^\ominus(\text{adutos(s)})$ e $\Delta_f H^\ominus(\text{ligantes(s,l)})$	122

ÍNDICE DE FIGURAS

pag.

Figura 1.	Formas canônicas da ressonância das amidas e tioamidas	4
Figura 2.	Variação de entalpia envolvida na dissociação de AB_2	8
Figura 3.	Ciclo (I)	10
Figura 4.	Termoquímica do aduto $AB(s)$	11
Figura 5.	Sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1	25
Figura 6.	Circuito do aquecedor	27
Figura 7.	Circuito do sensor de temperatura do calorímetro	29
Figura 8.	Entalpograma da dissolução de $AsBr_3.TMTU$	32
Figura 9.	Curva termogravimétrica do aduto ($AsCl_3.TMTU$)	40
Figura 10.	Curva termogravimétrica do aduto ($AsCl_3.1,5DMTA$)	41
Figura 11.	Curva termogravimétrica do aduto ($AsCl_3.DMTF$)	42
Figura 12.	Curva termogravimétrica do aduto ($AsCl_3.2TU$)	43
Figura 13.	Curva termogravimétrica do aduto ($AsCl_3.TA$)	44
Figura 14.	Curva termogravimétrica do aduto ($AsCl_3.DMA$)	45

Figura 15. Curva termogravimétrica do aduto (AsCl ₃ .A)	46
Figura 16. Curva termogravimétrica do aduto (AsBr ₃ .TMTU)	47
Figura 17. Curva termogravimétrica do aduto (AsBr ₃ .DMTA)	48
Figura 18. Curva termogravimétrica do aduto (AsBr ₃ .DMTF)	49
Figura 19. Curva termogravimétrica do aduto (AsBr ₃ .2TU)	50
Figura 20. Curva termogravimétrica do aduto (AsBr ₃ .2TA)	51
Figura 21. Curva termogravimétrica do aduto (AsBr ₃ .DMA)	52
Figura 22. Curva termogravimétrica do aduto (AsBr ₃ .A)	53
Figura 23. Curva termogravimétrica do aduto (AsI ₃ .TMTU)	54
Figura 24. Curva termogravimétrica do aduto (AsI ₃ .DMTA)	55
Figura 25. Curva termogravimétrica do aduto (AsI ₃ .DMTF)	56
Figura 26. Curva termogravimétrica do aduto (AsI ₃ .TU)	57
Figura 27. Curva termogravimétrica do aduto (AsI ₃ .TA)	58

Figura 28. Curva termogravimétrica do aduto (AsI ₃ .DMA)	59
Figura 29. Curva termogravimétrica do aduto (AsI ₃ .A)	60
Figura 30. Espectro de massa do ligante A	64
Figura 31. Espectro de massa do aduto AsCl ₃ .A	64
Figura 32. Espectro de massa do aduto AsBr ₃ .A	64
Figura 33. Espectro de massa do aduto AsI ₃ .A	64
Figura 34. Espectro de massa do ligante DMA	65
Figura 35. Espectro de massa do aduto AsCl ₃ .DMA ...	65
Figura 36. Espectro de massa do aduto AsBr ₃ .DMA ...	65
Figura 37. Espectro de massa do aduto AsI ₃ .DMA	65
Figura 38. Espectro de massa do ligante TA	66
Figura 39. Espectro de massa do aduto AsCl ₃ .TA	66
Figura 40. Espectro de massa do aduto AsBr ₃ .2TA ...	66
Figura 41. Espectro de massa do aduto AsI ₃ .TA	66
Figura 42. Espectro de massa do ligante TMTU	67
Figura 43. Espectro de massa do aduto AsCl ₃ .TMTU ..	67
Figura 44. Espectro de massa do aduto AsBr ₃ .TMTU ..	67
Figura 45. Espectro de massa do aduto AsI ₃ .TMTU ...	67
Figura 46. Espectro de massa do ligante TU	68
Figura 47. Espectro de massa do aduto AsCl ₃ .2TU ...	68
Figura 48. Espectro de massa do aduto AsBr ₃ .2TU ...	68
Figura 49. Espectro de massa do aduto AsI ₃ .TU	68
Figura 50. Espectro de massa do ligante DMTF	69
Figura 51. Espectro de massa do aduto AsCl ₃ .DMTF ..	69
Figura 52. Espectro de massa do aduto AsBr ₃ .DMTF ..	69

Figura 53. Espectro de massa do aduto $\text{AsI}_3\text{.DMTF}$...	69
Figura 54. Espectro de massa do ligante DMTA	70
Figura 55. Espectro de massa do aduto $\text{AsCl}_3\text{.1,5.DMTA}$	70
Figura 56. Espectro de massa do aduto $\text{AsBr}_3\text{.DMTA}$..	70
Figura 57. Espectro de massa do aduto $\text{AsI}_3\text{.DMTA}$...	70
Figura 58. Ressonância de dupla ligação parcial de uréia e tiouréia ($\text{X} = \text{O}$ ou S)	72
Figura 59. Espectro infravermelho do ligante TMTU .	76
Figura 60. Espectro infravermelho do aduto $\text{AsCl}_3\text{.TMTU}$	77
Figura 61. Espectro infravermelho do aduto $\text{AsBr}_3\text{.TMTU}$	78
Figura 62. Espectro infravermelho do aduto $\text{AsI}_3\text{.TMTU}$	79
Figura 63. Isômeros possíveis do sistema $\text{AsX}_3\text{.L}$...	81
Figura 64. Espectro infravermelho à baixa frequên- cia do ligante TMTU	85
Figura 65. Espectro infravermelho à baixa frequên- cia do aduto $\text{AsBr}_3\text{.TMTU}$	86
Figura 66. $\bar{D}_{(\text{As-S})}$ em função de $\Delta_{\text{M}}\text{H}^\ominus[\text{AsX}_3\text{.nL(s)}]$..	104
Figura 67. $\bar{D}_{(\text{As-S})}$ em função de $\Delta_{\text{M}}\text{H}^\ominus[\text{AsX}_3\text{.nL(s)}]$..	105
Figura 68. $\bar{D}_{(\text{As-O})}$ em função de $\Delta_{\text{M}}\text{H}^\ominus[\text{AsX}_3\text{.nL(s)}]$ com ligante DMA	106
Figura 69. $\bar{D}_{(\text{As-O})}$ em função de $\Delta_{\text{M}}\text{H}^\ominus[\text{AsX}_3\text{.nL(s)}]$ com ligante DMA	107
Figura 70. $\bar{D}_{(\text{As-O})}$ em função de $\Delta_{\text{M}}\text{H}^\ominus[\text{AsX}_3\text{.nL(s)}]$ com ligante A	108

	pag.
Figura 71. $\bar{D}_{(As-O)}$ em função de $\Delta_M H^\ominus [AsX_3.nL(s)]$ com o ligante A	109
Figura 72. $\bar{D}(kJ)$ vs número de CH_3 no grupo HCS	118
Figura 73. $\bar{D}(kJ)$ vs número de $N(CH_3)_2$	119
Figura 74. $\bar{D}(kJ)$ vs número de CH_3 no nitrogênio ...	120
Figura 75. $\bar{D}(kJ)$ vs tipo de átomo doador	121
Figura 76. Correlação de $\Delta_f H^\ominus$ (aduto) vs $\Delta_f H^\ominus$ (ligante)	123

1. INTRODUÇÃO

No Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas estão sendo desenvolvidas pesquisas, envolvendo a determinação de parâmetros termoquímicos de adutos e quelatos de íons metálicos de elementos de transição e representativos. Este trabalho faz parte de uma sistemática(1) para o estudo termoquímico de adutos de trialeto de arsênio.

O elemento arsênio faz parte do grupo V-A de elementos da tabela periódica, ou família do nitrogênio. Ao compararmos os elementos desta família, o nitrogênio e o fósforo são os elementos mais estudados em relação aos elementos arsênio, antimônio e bismuto(2). As propriedades químicas e físicas do fósforo e arsênio são semelhantes. O bismuto tem características mais próximas de um metal, enquanto que o nitrogênio e o fósforo são não-metais. Arsênio e antimônio são importantes devido ao seu caráter intermediário entre elemento metálico e não-metálico (semimetais ou metalóides).

Esta família de elementos possui, no seu estado fundamental, a configuração eletrônica $[]ns^2(n-1)d^{10}np^3$, sendo n igual a 4 para o arsênio. Os estados de oxidação conhecidos vão de 1 a 5. É esperado que os adutos 1:1 dos trialeto do grupo V-A de elementos apresentem hibridação dsp^3 e uma estrutura de bipirâmide trigonal, com o par de elétrons não compartilhados ocupando uma das posições de bipirâmide(3). O comportamento químico destes elementos varia consideravelmente dentro do grupo, uma vez que o nitrogênio e o fósforo apresentam características covalentes, enquanto que o bismuto apresenta tendência à formação de com-

postos iônicos.

Arsênio, antimônio e bismuto apresentam números de oxidação de 3 e 5. Os pentacloreto de arsênio e bismuto são menos estudados que o pentacloreto de antimônio, sendo este último usado como padrão de referência desta família de elementos para o estudo de interações ácido-base(4).

1.1. ADUTOS

Em 1983 foi publicada a primeira revisão bibliográfica sobre a química de adutos no Brasil(5). Esta revisão resume as pesquisas e a história destes adutos desde 1938 até 1981. O Prof. Heinrich Rheinbold inicia estas pesquisas na Universidade de São Paulo.

Destaca-se a importância no âmbito da química, o que tinha sido feito e o que estava sendo realizado por diversos grupos de pesquisadores envolvidos neste campo da química.

Os adutos ou compostos de adição são compostos que resultam de uma interação do tipo doador-aceptor ou ácido-base de Lewis, sendo as principais espécies formadas de caráter neutro (moleculares) (6,7). Assim: A (ácido de Lewis) + $:B$ (base de Lewis) $\rightarrow A:B$ (aduto). A espécie A é neutra, sendo capaz de receber um par eletrônico (aceptor). A espécie B é também neutra e capaz de doar um par de elétrons (doador). Ambas as espécies podem estar nos estados sólido, líquido ou gasoso e ainda em solução.

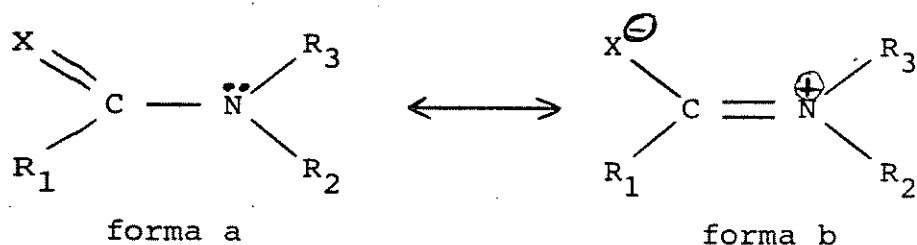
Lindqvist(8), ao definir a interação doador-aceptor que leva à formação de um aduto, menciona haver um aumento no número de coordenação e um ganho de energia associados com ela. Portanto,

são importantes os aspectos energéticos e estruturais neste tipo de interação (9). Pode-se dizer que existem interações muito fracas do tipo Van der Waals, de alguns décimos de kJ/mol, como as que existem entre as moléculas de um gás ou um líquido (puro ou mistura). Outras interações são muito fortes, como as que existem em ligações covalentes, envolvendo centenas de kJ/mol (10). É importante o estudo da energia envolvida na formação dos adutos, o que permite a possibilidade de conhecer melhor a interação doador-aceptor. Os adutos podem ser considerados compostos modelos para o estudo de interações soluto-solvente, solvente-solvente, enzima-substrato, etc.

1.2. AMIDAS E TIOAMIDAS

O estudo das propriedades químicas das amidas e tioamidas é particularmente de grande interesse no estudo de sistemas biológicos. Elas são importantes na investigação da química dos peptídeos e das proteínas (11,12). Também são utilizados como solventes na indústria química e em laboratórios de pesquisa. Por outro lado, elas são bases de Lewis, doadores de pares eletrônicos. O átomo doador pode ser nitrogênio (base dura), oxigênio (base dura) ou enxofre (base mole).

Estruturalmente as amidas apresentam como característica importante, a ressonância de dupla ligação parcial do grupo amídico $C(X)-N$ (13-17), entre as formas canônicas a e b:



$\text{X} = \text{O}$ ou S ; $\text{R}_1 = \text{H}$, CH_3 , NH_2 ou $\text{N}(\text{CH}_3)_2$; $\text{R}_2 = \text{R}_3 = \text{H}$ ou CH_3

Figura 1. Formas canônicas da ressonância das amidas e tioamidas.

O caráter de dupla ligação parcial gera uma barreira rotacional, de aproximadamente 80 kJ/mol, na ligação CN. Estudos de difração de raios X, espectroscopia Raman e RMN efetuadas com TMTU, DMTA, DMTF, TA e TU (18-22) confirmam esta barreira rotacional. Assim, por exemplo, na molécula de TMTU, cada átomo de nitrogênio encontra-se à 75 pm acima do plano que contém os 3 átomos de carbono adjacentes.

As amidas apresentam uma banda de absorção na região do infravermelho, em frequências compreendidas entre 1630 e 1700 cm^{-1} , atribuída à vibração de estiramento do grupo CO (νCO) (23). Nas tioamidas, a banda de absorção atribuída à vibração de estiramento do grupo CS encontra-se na região de 700 a 980 cm^{-1} (νCS) (24). Comparando-se a posição da banda νCO nas amidas e em ácidos carboxílicos, a frequência observada nas amidas é sempre menor. Isto é atribuído à participação igualitária das duas formas canônicas a e b ou então à doação do par de elétrons livres do nitrogênio para um orbital molecular π ligante do grupo CN, com o qual decresce a ordem de ligação do grupo CO. Concomitantemente, os grupos alquila ligados ao nitrogênio, doam densidade eletrônica fortalecendo a ligação N-R (25).

As amidas apresentam outra banda de absorção na região do infravermelho compreendida entre as frequências de 1490 e 1570

cm^{-1} . Esta banda é atribuída à vibração de estiramento do grupo CN, com participação de vibração de estiramento de grupos CH_3 e NH e da vibração de deformação angular do grupo CH_3 , nas amidas N-alquilsustituídas(18,26,27).

Dois são os possíveis átomos doadores numa amida (ou tioamida): nitrogênio e oxigênio (ou enxofre). Estudos de difração de raios X e espectroscopia de absorção na região do infravermelho mostram que, em geral, os compostos de coordenação das amidas (ou tioamidas) são formados pela coordenação de átomos de oxigênio (28-32) (ou enxofre(33-40)). Raras vezes ocorre através do nitrogênio(41). Este comportamento é atribuído à doação do par eletrônico livre do nitrogênio, para o orbital molecular antiligante do grupo CN(42). A delocalização de densidade eletrônica no sistema e o valor da eletronegatividade do oxigênio (ou enxofre) fazem este átomo ainda mais polarizado, como mostra a estrutura canônica b, favorecendo sua coordenação(28-32,33-40).

Além do mais, a coordenação pelo átomo de oxigênio (ou enxofre) tem menor impedimento estérico que a coordenação pelo átomo de nitrogênio, especialmente no caso dos ligantes: TMTU, DMTA, DMTF e DMA.

No presente trabalho, utilizamos diversas amidas e tioamidas: A, DMA, TU, TA, TMTU, DMTF e DMTA. O espectro vibracional na região do infravermelho mostra que a frequência de estiramento ν_{CO} (ou ν_{CS}) diminui, quando comparamos os espectros dos adutos com os espectros dos ligantes livres. Por outro lado, a frequência de estiramento ν_{CN} aumenta quando comparamos os espectros dos adutos com os espectros dos ligantes livres(42-45).

Estudos de difração de raios X(46) de adutos de uréia

com sais de Fe(III) e Cr(III) (41), para os ligantes TU(47), TMTU (48) e DMA(49) mostram que a coordenação se dá através do átomo de oxigênio ou do átomo de enxofre.

1.3. ADUTOS DE TRIALETOS DE ARSÊNIO

No presente trabalho, estudaremos a interação de triale-
tos de arsênio com uma série de amidas e tioamidas. Desde o início
do século tem-se reportado, na literatura, à síntese de vários
adutos de trialeto de arsênio. Os primeiros adutos isolados e
caracterizados foram $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{C}_2\text{H}_2$ (50), $\text{AsI}_3 \cdot \text{PhMe}_2\text{As}$ (51), $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{Py}$
(52), $\text{AsBr}_3 \cdot (\text{PhNH})_2\text{CS}$ (52) e $\text{AsI}_3 \cdot (\text{PhNH})_2\text{CS}$ (53). Mais recentemente
são reportados por M.J. Devenet e M. Webster (54), a síntese de ca-
racterização, por meio de espectroscopia Raman, dos adutos
 $\text{AsCl}_3 \cdot \text{Phen}$, $2\text{AsCl}_3 \cdot \text{Phen}$, $\text{AsCl}_3 \cdot \text{Bipy}$, $2\text{AsCl}_2 \cdot \text{Bipy}$, $\text{AsCl}_3 \cdot \text{Diox}$,
 $2\text{AsCl}_3 \cdot \text{Dioz}$, $\text{AsBr}_3 \cdot \text{Phen}$ e $2\text{AsBr}_3 \cdot \text{Phen}$. Também foram determinadas
as entalpias padrão de reação de AsCl_3 com ligantes contendo oxigê-
nio ou nitrogênio como átomo doador (55) e ligantes hidrocarbonetos
insaturados (56-57). Os dados foram obtidos utilizando-se um calo-
rômetro adiabático (58).

No Instituto de Química da Universidade Estadual de Cam-
pinas, foram determinados parâmetros termoquímicos de adutos de
trialeto de arsênio com piridina, 3-metilpiridina e 4-metilpiri-
dina (1).

No presente trabalho extendemos o estudo para moléculas
orgânicas neutras que possuem o oxigênio ou enxofre como átomo
doador (amidas e tioamidas). Assim, estudaremos a interação de
trialeto de arsênio com os ligantes:

TMTU, DMTA, DMTF, TU, TA, DMA e A. Na literatura encontramos a síntese dos adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$ e $\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$ (59). Além da síntese e caracterização dos adutos formados, determinaremos vários parâmetros termoquímicos dos adutos em solução. Desta forma contribuiremos para suprir a falta de dados termoquímicos destes adutos, assim como contribuiremos também para o melhor conhecimento da química do arsênio (58).

1.4. TERMOQUÍMICA DE ADUTOS

Lindqvist (8) atribui a formação da ligação átomo doador-átomo aceptor num aduto, ao aumento no número de coordenação do átomo aceptor, associado com um ganho de energia. Estes aspectos estruturais e energéticos são utilizados pela termoquímica para caracterizar a interação átomo doador-átomo aceptor.

As entalpias padrão de formação de substâncias orgânicas tabuladas na literatura (60,61), ultrapassam os três milhares. Isto incentivou vários pesquisadores a estabelecer correlações para estimar as entalpias padrão de formação de substâncias orgânicas que não tivessem sido determinadas experimentalmente.

Entre as correlações propostas destacam-se as devidas a Laidler, Benson e Allen (62) e, mais recentemente, a Pedly (61). Porém, as entalpias de formação de uma grande quantidade de compostos organometálicos, formados por uma grande variedade de metais e ligantes orgânicos, não foi inicialmente determinada. A razão foi que o método experimental usado (calorimetria de combustão de bomba estática) se mostrou inadequado para o estudo de compostos organometálicos (63), cujo estudo termoquímico direto é praticamente

impossível.

Um método alternativo menos ambicioso mas eficaz é a medida da força da ligação. Utiliza-se vários parâmetros termodinâmicos associados a reações químicas de formação ou dissociação da ligação doador-aceptor. A seguir serão dadas algumas definições que são usadas por vários grupos termoquímicos (64-66).

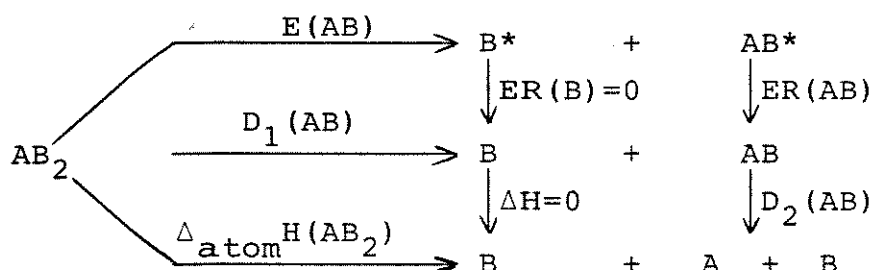


Figura 2. Variações de entalpia envolvidas na dissociação de AB_2 (todas as espécies estão no estado gasoso ideal a 1 bar de pressão e 298,15 K de temperatura).

Na figura 2 poderemos definir os seguintes parâmetros termoquímicos:

$E(AB)$ = variação de entalpia padrão da ligação AB

$D_1(AB)$ = variação de entalpia padrão da dissociação de uma ligação AB na espécie AB_2

$D_2(AB)$ = variação de entalpia padrão da dissociação da ligação AB na espécie AB

$ER(B)$ = variação de entalpia padrão de reorganização da espécie B^*

$ER(AB)$ = variação de entalpia padrão de reorganização da espécie AB^*

$\Delta_{atom} H(AB)$ = variação de entalpia padrão de atomização da espécie AB_2

Aplicando a lei de Hess neste ciclo termoquímico temos:

$$D_1(AB) = E(AB) + ER(AB)$$

$$\Delta_{\text{atom}}^H(AB_2) = D_2(AB) + E(AB) + ER(AB)$$

$$\Delta_{\text{atom}}^H(AB_2) = D_2(AB) + D_1(AB)$$

$$\Delta_{\text{atom}}^H(AB_2) = 2\bar{D}(AB)$$

$$\bar{D}(AB) = [D_1(AB) + D_2(AB)]/2$$

onde $\bar{D}(AB)$ é a variação de entalpia padrão de ligação média de AB. A grandeza $E(AB)$ é chamada de termo de entalpia padrão de ligação e se distingue de $\bar{D}(AB)$ porque aquela reflete a entalpia de dissociação do complexo. A diferença fundamental entre as duas é que $E(AB)$ não contém as energias provenientes da reorganização dos fragmentos (67).

A variação de entalpia padrão de atomização Δ_{atom}^H é a diferença entre as entalpias molares das espécies em questão no estado gasoso nas condições padrão (298,15 K e 1 bar) e os elementos que constituem as espécies nas mesmas condições e no estado monoatômico ideal. A entalpia de formação (Δ_f^H) é uma grandeza característica da espécie e está relacionada pela expressão:

$$\Delta_{\text{atom}}^H = -\Delta_f^H + \Delta_{\text{atom}}^H(\text{elementos})$$

onde $\Delta_{\text{atom}}^H(\text{elementos})$ é a diferença entre a entalpia molar dos elementos nas suas formas alotrópicas mais estáveis às condições padrão e a entalpia molar dos mesmos elementos no estado gasoso monoatômico ideal nas mesmas condições padrão.

O método usado na termoquímica dos adutos de fórmula geral $AsX_3 \cdot nL(s)$, onde $X = Cl, Br$ ou I ; $n = 1$ ou 2 ; L = base orgâni-

ca, está representado no ciclo termoquímico (I). Neste ciclo são definidas as variações de entalpia como indicadas a seguir:

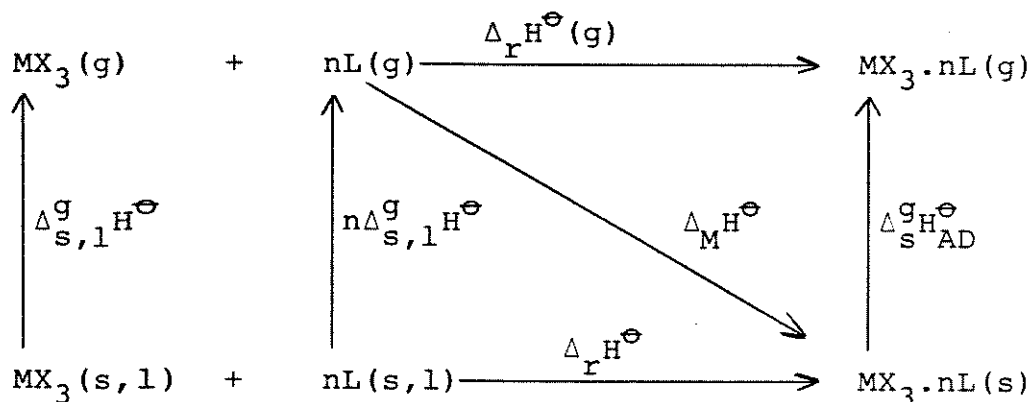


Figura 3. Ciclo I

1. $\Delta_r H^\ominus$ = variação de entalpia padrão de reação ácido-base. É sempre negativa (reação exotérmica), para que o aduto seja termodinamicamente estável ($\Delta_r H^\ominus < 0$). Concomitantemente $\Delta_r S > 0$.

$$2. \Delta_r H^\ominus = \Delta_f H^\ominus(AsX_3.nL) - \Delta_f H^\ominus(AsX_3) - n\Delta_f H^\ominus(L).$$

3. $\Delta_M H^\ominus$ = variação de entalpia padrão reticular do aduto é sempre negativa (reação exotérmica, $\Delta_M H^\ominus < 0$). $\Delta_M H^\ominus = \Delta_r H^\ominus(g) - n\Delta_{s,1}^g H^\ominus(AsX_3.nL)$.

4. $\Delta_r H^\ominus(g)$ = variação de entalpia de reação ácido-base em fase gasosa. $\Delta_r H^\ominus(g) = -n(\bar{D}(As - \text{átomo doador}))$.

Estes parâmetros são representados esquematicamente na figura 4. Dá-se um destaque visual ao tipo de comportamento molecular destes parâmetros. Considerando-se inicialmente um aduto sólido formado por moléculas AB, entende-se por interação específica a interação de A com B (interação intramolecular), e por interação não específica, aquela entre moléculas AB (interação intermolecular) no retículo cristalino e que são chamadas genericamente de interações de Van der Waals.

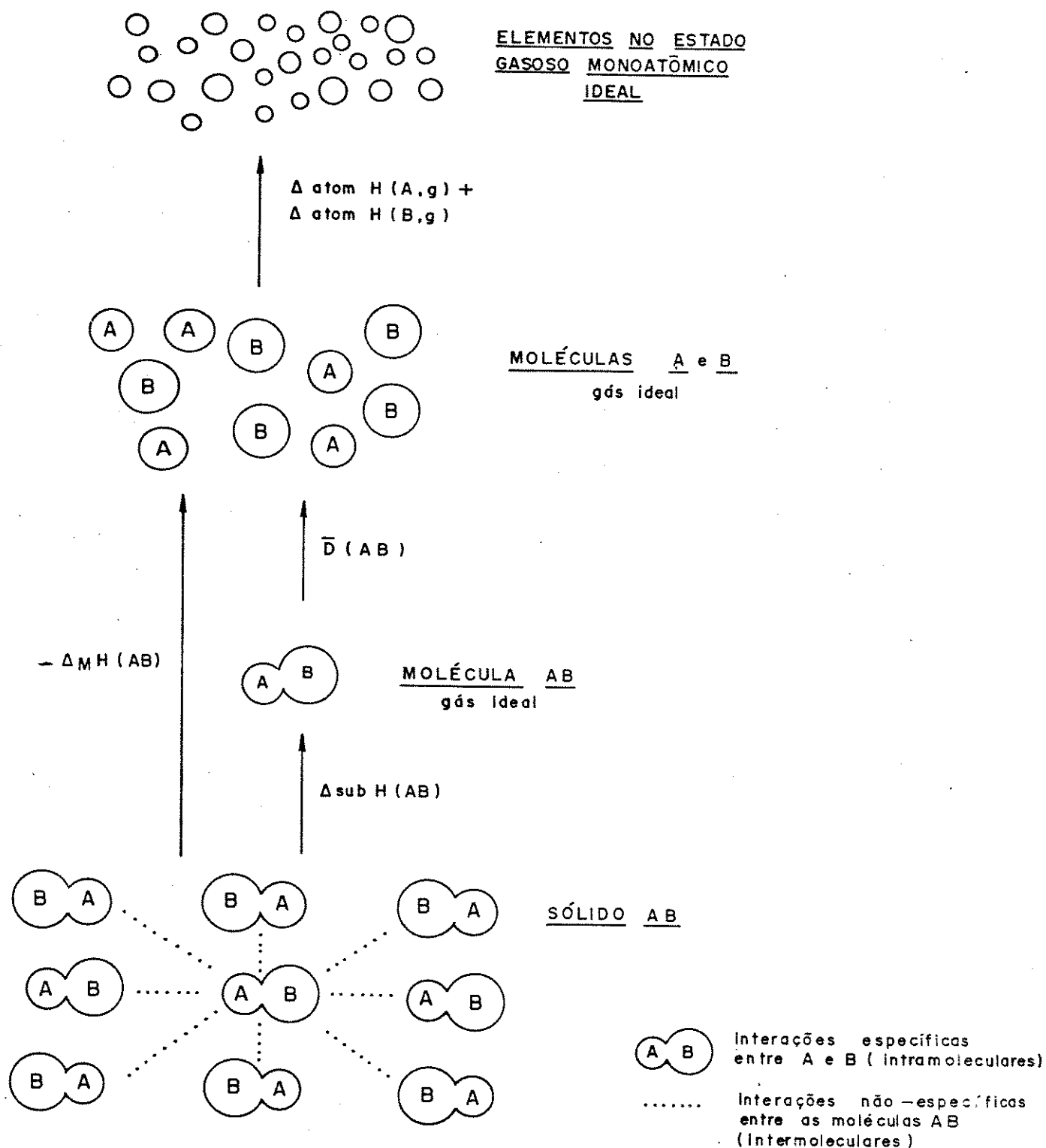


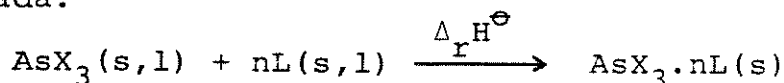
Figura 4. Termoquímica do aduto AB(s) (todas as espécies estão a 1 bar e 298 K) (67).

O primeiro processo é a sublimação de AB, que muda seu estado físico de sólido para gás ideal. A variação na entalpia é $\Delta_S^g H^\ominus(AB)$. Em seguida ocorre a dissociação da ligação doador-aceptor: $\bar{D}(AB)$. Da quebra da ligação formam-se dois gases ideais constituídos de moléculas de A e moléculas de B. Quando estes dois processos ocorrem simultaneamente, tem-se: $-\Delta_M H^\ominus(AB) = \Delta_S^g H^\ominus(AB) + \bar{D}(AB)$. As moléculas de A e de B podem também sofrer dissociação em seus átomos constituintes: $\Delta_{\text{atom}} H(A)$ e $\Delta_{\text{atom}} H(B)$. Isto é mostrado na figura 4 através de bolinhas menores. A figura resume uma parte destacada da termoquímica de adutos.

2. OBJETIVOS

A finalidade do presente trabalho é o estudo termoquímico de adutos formados entre trialeto de arsênio e os ligantes TMTU, DMTA, DMTF, TU, TA, DMA e A. Os adutos foram sintetizados e caracterizados através de análise elementar, análise termogravimétrica, espectroscopia da região do infravermelho e espectrometria de massa. A seguir, determinaremos os calores de solução dos adutos, dos trialeto de arsênio e dos ligantes, em solventes adequados. Utilizando ciclos termodinâmicos apropriados, determinaremos os seguintes parâmetros:

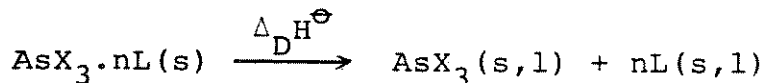
a. Variação de entalpia padrão de reação ácido-base em fase condensada:



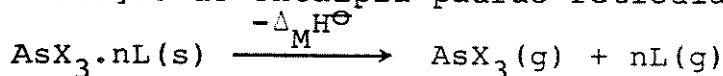
b. Variação de entalpia padrão de formação dos adutos:

$$\Delta_f H^\ominus(\text{aduto}) = \Delta_r H^\ominus + \Delta_f H^\ominus(\text{AsX}_3(\text{s}, \text{l})) + \Delta_f H^\ominus(\text{L}(\text{s}, \text{l}))$$

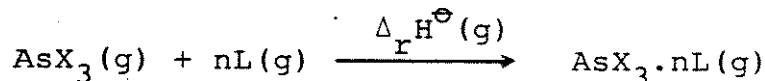
c. Variação de entalpia padrão de decomposição dos adutos:



d. Variação de entalpia padrão reticular dos adutos:



e. Variação de entalpia padrão de reação ácido-base na fase gasosa:



f. Variação de entalpia padrão média de ligação:

$$\bar{D}(\text{As-átomo doador}) = -\Delta_r H^\ominus(\text{g})/n$$

Por último estabeleceremos diversas correlações entre os parâmetros termoquímicos e a acidez dos trialeto, a basicidade

dos ligantes, a donicidade dos ligantes, o tipo de átomo doador, a substituição de átomos de hidrogênio por grupos metila nos ligantes e correlações entre vários parâmetros termoquímicos.

3. PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão descritas: a síntese dos trialetos de arsênio, a purificação de alguns ligantes, as purificações dos solventes, além do método de preparação dos adutos. Serão também descritos os métodos analíticos e instrumentais utilizados para caracterizá-los, assim como a aparelhagem e método empregado na determinação dos parâmetros termoquímicos.

3.1. PURIFICAÇÃO DOS SOLVENTES

Os solventes utilizados neste trabalho foram purificados conforme métodos mencionados na literatura(68-69), os quais serão resumidos a seguir:

Etanol (Merck, Ecibra e Carlo Erba) - foi refluxado com óxido de cálcio durante 12 horas e depois destilado. A seguir, foi refluxado com magnésio e iodo e destilado à pressão atmosférica normal. Aproveitou-se a fração intermediária obtida entre 74-74,5°C.

Acetona (Carlo Erba e Merck) - foi submetida a um tratamento com cloreto de cálcio anidro, refluxando-se por duas horas e em seguida destilando-se. Recolheu-se a fração intermediária, obtida entre 56-56,5°C.

Benzeno (Merck) - foi tratado por 24 horas com cloreto de cálcio anidro. A seguir foi decantado e seco pela ação de fitas de sódio metálico. Destilou-se, recolhendo-se a fração obtida a 80°C.

Clorofórmio (Merck) - foi tratado com cloreto de cálcio

anidro por aproximadamente 28 horas. Em seguida destilou-se à pressão atmosférica normal, recolhendo-se a fração obtida a 58°C.

Éter de petróleo (Merck) - foi purificado por destilação, colhendo-se a fração que destilou entre 80-100°C. A seguir, foi seco pela ação de fitas de sódio metálico e destilado novamente. O solvente foi conservado sobre peneira molecular 4 A.

Dissulfeto de carbono (Merck) - foi tratado com cloreto de cálcio anidro e destilado à pressão atmosférica normal, recolhendo-se a fração que destilou a 42°C.

3.2. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS REAGENTES

N-N-dimetilacetamida (Merck) - foi tratado segundo o método descrito por Shmulback e Drago(70). Assim, a DMA foi tratada com óxido de cálcio (recentemente calcinado a 900°C, durante 24 horas). Em seguida foi refluxado durante uma hora. Mediante destilação à pressão reduzida (~15 mmHg) foi coletada a fração que destilou a 100-111°C.

N-N-dimetiltioacetamida (Eastman) - foi recristalizada de benzeno, da seguinte maneira: dissolveu-se a N-N-dimetiltioacetamida em benzeno à temperatura ambiente e colocou-se na geladeira(=0°C) até a recristalização da N-N-dimetiltioacetamida. Retirou-se o solvente sobrenadante e secou-se os cristais obtidos mediante linha de vácuo.

Tricloreto de arsênio (Carlo Erba) - foi purificado por destilação à pressão atmosférica normal. Aproveitou-se a fração que destilou a 120°C.

Tribrometo de arsênio - este trihaleta foi preparado de

acordo com G. Oddo e U. Giachery(71). Misturou-se 26,50 g (0,1339 mol) de As_2O_3 (Carlo Erba) e 5,97 g (0,186 mol) de enxofre (Baspol Produtos Químicos Ltda.), num balão de 0,5 litros. Esta mistura foi aquecida através de uma manta de aquecimento até a fusão completa do enxofre. Após esfriamento colocou-se 64,20 g (0,4017 mol) de bromo (Baker) e a mistura foi submetida a refluxo durante 7 horas. O produto líquido obtido foi filtrado através de lã de vidro e depois destilado a vácuo (P.E. 51°C e 2-3 mmHg). O produto final foi um sólido branco, tendo um ponto de fusão de 33°C (literatura = $32,8^\circ\text{C}$), com um rendimento de 72,5%.

Triiodeto de arsênio - este composto foi preparado conforme método de J.C. Bailar(72). Segundo este procedimento, dissolveu-se 14,00 g (0,07076 mol) de trióxido de arsênio em 200 ml (2,40 mol) de ácido clorídrico concentrado (Merck). Adicionou-se uma solução de 70,00 g (0,4217 mol) de KI (Carlo Erba) em 70 ml de água. O precipitado formado de triiodeto de arsênio ficou em repouso por 5 minutos. Em seguida, o produto foi filtrado e seco mediante linha de vácuo. O AsI_3 obtido foi então purificado do KCl aderido, mediante a dissolução em CS_2 . Após a filtração e evaporação do solvente mediante linha de vácuo, obteve-se um sólido na forma de folhas, de cor vermelho-alaranjado. O ponto de fusão encontrado foi de 144°C (literatura = 146°C) e o rendimento foi de 80%.

As operações de manipulação do tricloreto e do tribrometo de arsênio foram feitas em câmara seca, sob atmosfera inerte de nitrogênio, por serem estes reagentes higroscópicos e tóxicos.

3.3. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DOS ADUTOS

Os adutos, de uma maneira geral, foram preparados através da mistura das soluções de ligantes e trihaletos de arsênio em uma relação molar igual a 1:1. Relações maiores levam muitas vezes a produto sem estequiometria definida (73).

Preparação de $\text{AsCl}_3 \cdot \text{nL}$ - Colocou-se num balão de duas bocas, com capacidade de 100 ml, e em corrente de nitrogênio seco, 2 ml (0,0238 mol) de AsCl_3 e 20 ml de benzeno. Submeteu-se a mistura à agitação magnética. Em seguida, adicionou-se 1,80 ml (0,0239 mol) de DMTF (Eastman), gota a gota ou 2,20 ml (0,0239 mol) de DMA. Formou-se um precipitado branco que deixou-se por 2-3 horas em agitação. Retirou-se o solvente por decantação e o precipitado foi lavado três vezes com éter de petróleo. O produto foi seco mediante linha de vácuo. O rendimento foi de 82%.

Na preparação dos adutos com os ligantes TMTU e DMTA (ambos marca Fluka) dissolveu-se num balão de duas bocas 1,58 g (0,0119 mol) de TMTU em 10 ml de benzeno e posteriormente adicionou-se 1,00 ml (0,0119 mol) de AsCl_3 gota a gota. Em seguida, fez-se o mesmo procedimento dos casos anteriores. Com o ligante DMTA, preparou-se várias vezes com relações molares maiores que 1:1, obtendo o mesmo produto ($\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$).

Na preparação dos adutos com os ligantes TU (Fluka), TA (Merck) e A (Eastman), que são pouco solúveis em benzeno, o solvente utilizado foi o etanol. Ao adicionar a solução contendo 0,90 g (0,0119 mol) do ligante TU, não houve a formação de precipitado. Foi então colocado 20 ml de éter de petróleo e deixou-se no freezer (-20°C) durante 24 horas. Formou-se um precipitado de cor

branca. Retirou-se o solvente por decantação. O produto foi lavado com 3 porções de éter de petróleo, deixando secar por seis horas na linha de vácuo.

Preparação de $\text{AsBr}_3 \cdot n\text{L}$ - No método de preparação dos adutos com os ligantes DMTF e DMA, o solvente usado foi o clorofórmio. Estes adutos foram preparados de maneira semelhantes aos tricloreto de arsênio com os mesmos ligantes.

Na preparação dos adutos com os ligantes DMTA e TMTU, foram realizadas várias tentativas, mudando-se a quantidade de solvente. O procedimento foi o seguinte: colocou-se num balão de duas bocas, 2,00 g (0,0064 mol) de AsBr_3 e 2 ml de clorofórmio, em corrente de nitrogênio seco, deixando em agitação magnética por cinco min. Em seguida preparou-se uma solução de 0,85 g (0,0064 mol) de ligante DMTA em 10 ml de clorofórmio. Adicionou-se esta solução sobre a solução de AsBr_3 , sempre em corrente de nitrogênio seco, formando um precipitado amarelo. Como a quantidade de solvente sobrenadante foi pequena, adicionou-se 10 ml de éter de petróleo. Retirou-se o solvente por decantação. Após lavagem com éter de petróleo, o produto foi seco mediante linha de vácuo durante seis horas.

Os ligantes TU, TA e A são pouco solúveis em clorofórmio. Para a preparação dos adutos com AsBr_3 , foi usado o mesmo solvente (etanol) e procedimento das preparações dos adutos de AsCl_3 com os mesmos ligantes.

Preparação de $\text{AsI}_3 \cdot n\text{L}$ - Na preparação dos adutos de AsI_3 com os ligantes DMTA e TMTU, o solvente usado foi CS_2 . Dissolveu-se 1,00 g (0,0022 mol) de AsI_3 em 20 ml de CS_2 , num balão de duas bocas com capacidade de 200 ml e em corrente de nitrogênio seco

com agitação magnética. Preparou-se uma solução de 0,23 g (0,0022 mol) de ligante DMTA em 15 ml de CS_2 e adicionou-se gota a gota sobre a solução de AsI_3 . Formou-se um precipitado vermelho-alaranjado o qual foi agitado durante uma hora. Foi retirado o solvente por decantação e o produto foi lavado com 2 porções do mesmo solvente (20 ml), e seco em linha de vácuo por 8 horas. Nesta secagem, o precipitado ficou marrom.

AsI_3 .DMTF e AsI_3 .DMA foram obtidos pelo mesmo processo de síntese realizado com os adutos de AsCl_3 e AsBr_3 , com os mesmos ligantes. Entretanto, o solvente usado foi o dissulfeto de carbono.

Na preparação dos adutos com os ligantes TU, TA e A, tentou-se vários métodos de síntese, misturando os reagentes dissolvidos em etanol, metanol, acetona e misturas destes solventes com éter etílico, nas proporções mais variadas possíveis. Porém, todas as tentativas foram infrutíferas. Em todas as sínteses formava-se o composto, porém de estequiometria indefinida. Diante destes resultados, utilizou-se o método seguinte: misturou-se 20 ml de etanol e 80 ml de CS_2 . Foi dissolvido 1,00 g (0,0022 mol) de AsI_3 em 20 ml da mistura de solventes, num balão de duas bocas, em corrente de nitrogênio seco e agitação magnética. Em seguida, preparou-se uma solução de 0,0022 mol de ligante em 30 ml da mistura de solventes e gotejou-se sobre a solução de AsI_3 . Esfriou-se em freezer ($\approx -20^\circ\text{C}$) por 2 a 7 dias, formando-se então um precipitado. O solvente foi decantado e lavado com 2 porções de 20 ml de éter de petróleo. A seguir, foi seco mediante linha de vácuo.

3.4. ANÁLISES ELEMENTARES

Todos os compostos sintetizados são sólidos. Após a obtenção, os adutos foram conservados em dessecador sobre cloreto de cálcio anidro. Foram determinados os seus pontos de fusão, utilizando-se tubos capilares.

Foram feitos testes de estabilidade quanto à umidade do ar. Deixou-se uma pequena quantidade de cada aduto exposto ao ar, num pesa-filtro e fez-se as pesagens consecutivas durante um hora. Foi verificado que todos os adutos eram higroscópicos.

Como todos os adutos são hidroscópicos, as suas pesagens para fins analíticos foram feitas em pequenos pesa-filtros e sua manipulação em câmara de nitrogênio seco. Usou-se uma balança mecânica Mettler H54 AR para efetuar as pesagens.

Foram determinados os conteúdos de halogênio, nitrogênio, hidrogênio e carbono.

3.4.1. Análise de Cloreto

O procedimento foi o seguinte(74): pesou-se cerca de 0,20 g da amostra (aduto) e transferiu-se para um béquer de 200 ml. Foi adicionado cerca de 100 ml de água e agitou-se com bastão de vidro até a dissolução do sólido. Se não houve dissolução total, a solução foi aquecida, cobrindo-se o béquer com um vidro de relógio. Adicionou-se 1,00 ml de ácido nítrico concentrado. À solução fria adicionou-se lentamente e com constante agitação uma solução 0,1 M de nitrato de prata (volume necessário para precipitar todo o cloreto mais um excesso de 5 ml). Aqueceu-se então

até quase fervura e manteve-se esta temperatura até que o precipitado ficasse coagulado e o líquido sobrenadante límpido. Então, deixou-se o béquer num local escuro durante cerca de uma hora. Filtrou-se a solução através de placa porosa previamente seca e tarada. Lavou-se o sólido com HNO_3 diluído. Colocou-se a placa porosa com seu conteúdo dentro de uma estufa a $130-150^\circ\text{C}$ durante uma hora. Deixou-se esfriar em dessecador sobre CaCl_2 anidro. Pesou-se novamente a placa porosa e, por diferença, obteve-se a quantidade de AgCl formado. Estas determinações foram realizadas por triplicado para cada amostra. Calculou-se a percentagem de cloro existente na amostra.

O mesmo procedimento utilizou-se para determinar as percentagens de bromo e iodo.

3.4.2. Análise de Nitrogênio

A determinação do nitrogênio nos audtos foi feita pelo método de Kjeldahl (75). Colocou-se num balão de Kjeldahl uma mistura de ≈ 30 mg de amostra, 3 ml de ácido sulfúrico concentrado, 40 mg de óxido de mercúrio e 3 g de sulfato de potássio. Deixou-se a mistura em digestão por 10 horas à temperatura de aproximadamente $300-500^\circ\text{C}$. Depois da digestão, adicionou-se uma solução de hidróxido de sódio (50%) e 2 g de tiossulfato de sódio à amostra já transferida para o destilador Kjeldahl. Finalmente, a amônia liberada neste processo foi arrastada com vapor de água dentro de uma solução de 5% de ácido bórico e um indicador misto constituído de vermelho de metila e azul de metileno. Em seguida, titulou-se esta solução com uma solução de ácido sulfúrico 0,025 M. A partir do volume de H_2SO_4 gasto, calculou-se a percentagem de nitrogênio

da amostra.

3.4.3. Análise de Hidrogênio e Carbono

As análises de carbono e hidrogênio de todos os adutos, foram feitas no laboratório de microanálises do centro de pesquisas da Rhodia, em Paulínia, por procedimento microanalítico.

3.4.4. Determinações dos Pontos de Fusão

Estas medidas foram feitas colocando-se as amostras em tubos capilares, usando-se o aparelho de ponto de fusão modelo Unimelt Capillary Melting Point Aparatus. Como os adutos são sensíveis à umidade atmosférica, as manipulações foram realizadas em câmara seca, fechando-se os tubos capilares com fitas de teflon.

3.5. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho dos adutos e ligantes foram obtidos mediante um espectrofotômetro Perkin Elmer modelo 180 na região de 4000 a 400 cm^{-1} e 400 a 180 cm^{-1} . Foram feitas emulsões dos compostos em nujol, e colocadas entre janelas de brometo de potássio. Na região de 400 a 180 cm^{-1} , a emulsão foi colocada entre placas de polietileno.

No caso dos ligantes líquidos (DMTF e DMA), usou-se uma cela para líquidos de cloreto de sódio na região de 4000 a 600 cm^{-1} .

3.6. ESPECTROMETRIA DE MASSA

Foram feitas medidas de espectrometria de massa dos ligantes e dos adutos em temperaturas acima e abaixo dos respectivos pontos de fusão dos compostos, num espectrômetro Finnigan 1015 S/L. Cada espectro foi estendido até uma relação m/e, que pudesse conter o pico do íon molecular do aduto, de fragmentos dos trialeto de arsênio, de fragmentos dos ligantes e de combinações químicas entre os fragmentos formados.

3.7. ANÁLISES TERMOGRAVIMÉTRICAS

Para os adutos e ligantes, as curvas termogravimétricas foram obtidas usando-se um Thermal Analyzer 1090 B, Módulo 951 Thermogravimetric Analyzer (DUPONT) (76,77). Usou-se aproximadamente entre cinco e dez mg de amostra (78). O material foi submetido a uma varredura de aquecimento entre 298 K até 1073 K, numa velocidade programada de 10°C/min e corrente de nitrogênio com vazão média de 200 ml/min.

3.8. MEDIDAS CALORIMÉTRICAS EM SOLUÇÃO

As medidas dos efeitos térmicos referentes à dissolução foram realizadas em um sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1. O diagrama da figura 5 mostra o esquema do aparelho usado.

O vaso calorimétrico de vidro 1 (vidro de borossilicato), com capacidade de 100 ml, contendo um termistor 2 e um resistor de aquecimento de 50 Ω , 3, que é ligado ao calorímetro através da

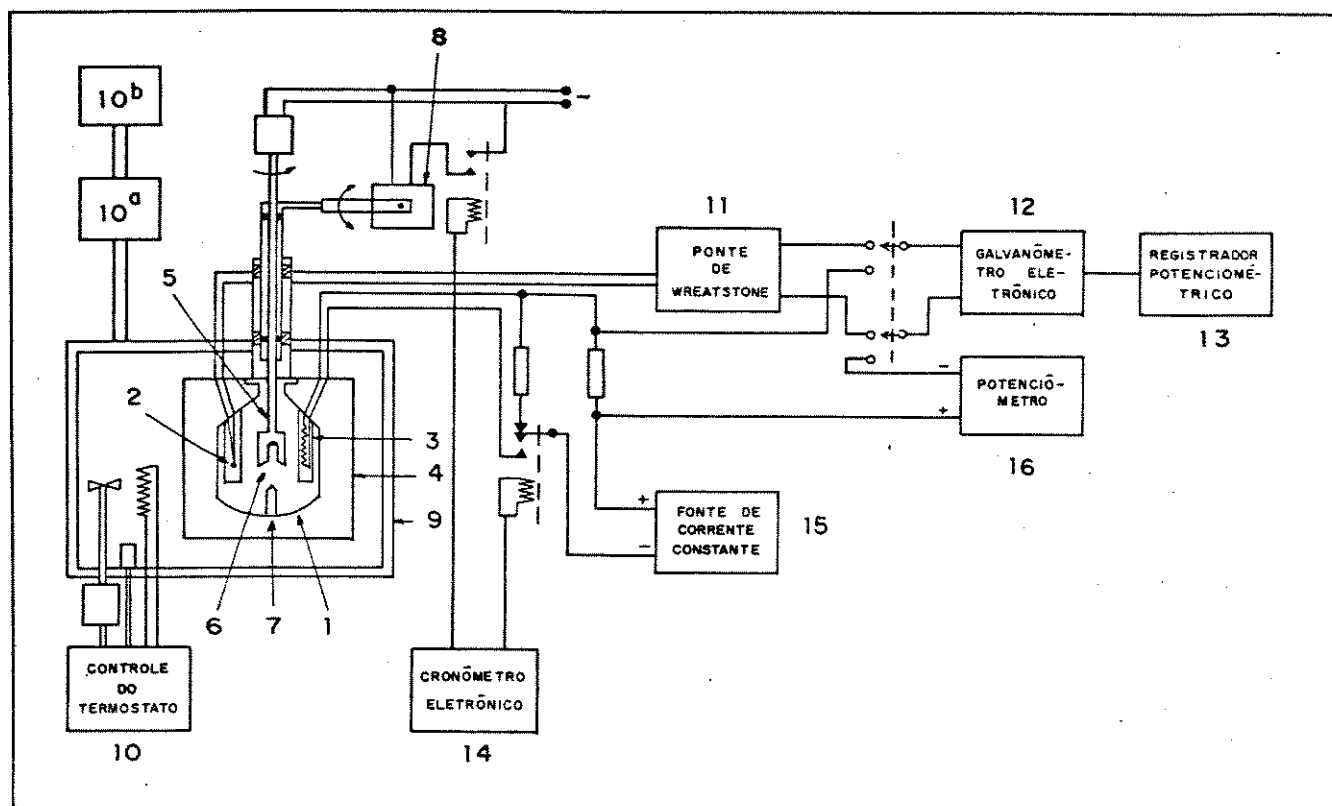


Figura 5. Sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1.

tampa do cilindro de bronze cromado 4. No interior do vaso calorimétrico há um agitador de ouro 5, cujas hélices 6 possibilitam o encaixe de uma ampola de vidro de forma cilíndrica contendo a substância.

Para que ocorra o processo inicial é necessário que o equilíbrio térmico entre o solvente e a ampola no interior do vaso e seus arredores seja estabelecido. Para que a dissolução possa ser realizada, pressiona-se a ampola contra a extremidade da safira 7, ligada ao fundo do vaso, podendo ser efetuado manualmente ou

automaticamente, usando o dispositivo especial 8 para abaixar o agitador. O vaso de reação está envolvido por uma camada de ar contida pelo vaso exterior 4.

O vaso calorimétrico encontra-se num recipiente de bronze cromado 4, este por sua vez, é mergulhado num banho termostatizado 9, contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante até 0,001 K (79). Esta temperatura é mantida constante pelo controlador proporcional 10, e também através de outro termostato externo 10^a (Heto, modelo Hetotherm) que funciona por uma regulação de 297 K, cuja temperatura é controlada independentemente e pré-termostatizada por outro termostato 10^b, unidade de refrigeração Braun, modelo Frigomix, mantido a 291 K.

O termistor 2 de 2.200 ohms (coeficiente de temperatura $-80 \Omega K^{-1}$ a 298 K) é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 11 de seis décadas (0,01 a 6111,11 ohms) e esta por sua vez, liga-se a um galvanômetro eletrônico 12 Hewlett Packard 419 A, capaz de detectar uma variação de temperatura da ordem de 5×10^{-5} K, estando acoplado a um registrador potenciométrico 13, (Goerz Electro, modelo Servogor S 13).

O calorímetro é calibrado eletricamente por meio de uma resistência de calibração (resistor) 3, ligada a um cronômetro eletrônico 14 e uma fonte de corrente 15 com estabilidade maior que 1:50.000, tendo uma potência de saída regulável entre 20 e 500 mW. Esta resistência é controlada pelo cronômetro eletrônico 14 e o potenciômetro 16 com faixa de medida entre 0,99000 a 1,01199 V, com precisão de 1:50.000. Esta corrente é calibrada com o auxílio de resistores e pilha padrão (79).

3.10. CALIBRAÇÃO ELÉTRICA DO CALORÍMETRO

As medidas calorimétricas no sistema LKB 8700-1 são calibradas eletricamente. Estas calibrações são obtidas fazendo-se passar corrente elétrica através da resistência de calibração 3 produzindo trabalho e aquecendo as soluções aumentando suas temperaturas (79).

Como vimos anteriormente, a resistência 3 apresenta uma resistência de 50 ohms. Para se calcular o trabalho elétrico, é necessário que se conheça sua resistência. Portanto, a resistência padrão de 50 ohms é conectada em série no circuito como mostra a figura 6. Liga-se um potenciômetro 16 nos pontos a e b e ajustando-se a corrente de maneira que o potencial sobre a resistência padrão seja de 1,0000 V. Depois, o potenciômetro 16 é ligado nos pontos b e c para medir a voltagem sobre a resistência de calibração (aquecedor), o que permite calcular a sua resistência.

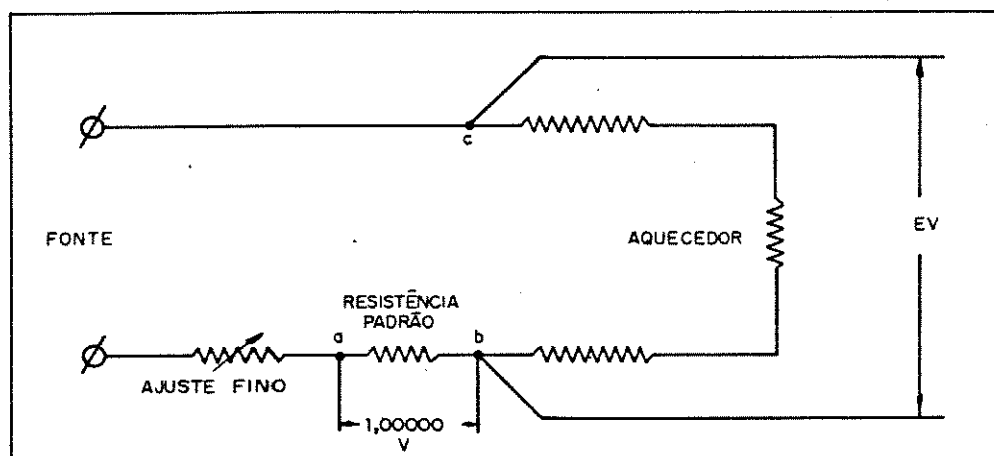


Figura 6. Circuito do aquecedor.

O trabalho elétrico fornecido pelo aquecedor devido ao efeito joule é função da sua resistência, da corrente aplicada e do tempo, t , e sua expressão é então:

$$W = R I^2 t \quad \text{eq. (1)}$$

W = trabalho elétrico (Joules)

R = resistência elétrica (Ohm)

I = intensidade de corrente elétrica (Amperes)

t = tempo de aplicação da corrente (segundos)

Quando ocorrem variações de temperatura no vaso de reação devido à passagem de corrente através da resistência de calibração ou por uma reação química, estas são detectadas pelo termistor (B) que se encontra montado numa ponte de Wheatstone como mostra a figura 7. Quando há variação de temperatura no vaso de reação, a resistência do termistor desequilibra a ponte, fazendo variar a tensão entre os pontos a e b. Esta variação é detectada pelo galvanômetro, ampliada e registrada graficamente. Por exemplo, no caso de uma reação química obtêm-se deslocamentos positivos para os processos exotérmicos e negativos para os processos endotérmicos, (segundo o eixo x do registrador).

Para uma reação qualquer, durante a qual a temperatura varia de T_1 para T_2 , o trabalho elétrico W envolvido na passagem da temperatura de T_1 para T_2 produz uma variação de energia interna. Se a reação e a calibração realizam-se à pressão e volume praticamente constantes no calorímetro, o fluxo de calor é constante (calorímetro isoperibólico), então se tem:

$$\Delta H = - W_{\text{elet.}} \quad \text{eq. (2)}$$

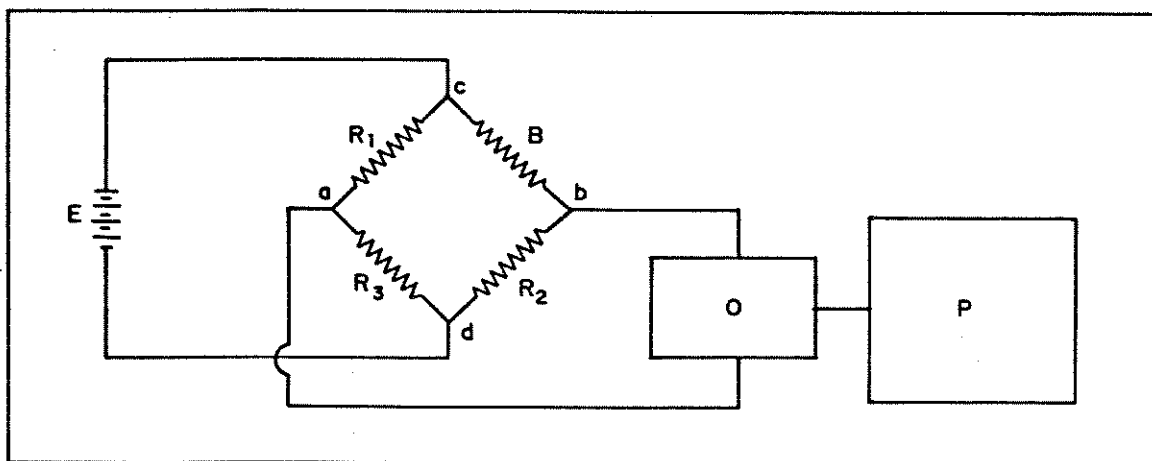


Figura 7. Circuito do sensor de temperatura do calorímetro.

Deste modo os deslocamentos observados nos registros gráficos, são proporcionais às variações de temperaturas ocasionadas pelos efeitos térmicos da reação (80), ficando calibrados diretamente em unidade de entalpia ($\Delta_i H^\ominus$). Como a capacidade calorífica do vaso de reação é praticamente constante, não há necessidade de resfriar o calorímetro antes de calibrar. A calibração é feita antes ou logo após a reação, e do seguinte modo: passa-se uma corrente i em um intervalo de tempo t , na resistência R de calibração. O calor dissipado pela mesma, devido ao efeito joule, é dado por:

$$Q_{\text{calib}} = R I^2 t \quad \text{eq. (3)}$$

3.11. DETERMINAÇÃO DA VARIAÇÃO DE ENTALPIA PADRÃO DE DISSOLUÇÃO ($\Delta_i H^\ominus$)

Para a medida da variação de entalpia padrão produzida

pela dissolução de uma substância num determinado solvente ou misturas de solventes. Colocamos as substâncias em ampolas de vidro de paredes finas (81).

As substâncias sólidas foram introduzidas nas ampolas através de pequenos funis de vidro. Em caso de substâncias higroscópicas, sua manipulação deu-se em câmara seca. Os reagentes líquidos foram introduzidos nas ampolas através de micro-seringas. Após a pesagem, estas ampolas foram colocadas no dispositivo de selagem, refrigeradas por circulação de água gelada e seladas à fogo na parte inferior do gargalo (82). No caso de substâncias líquidas, usamos também nitrogênio líquido como pré-refrigerante.

Preparadas as ampolas, estas foram quebradas mediante o dispositivo 8 do vaso de reação, nos solventes ou misturas de solventes apropriados, após o equilíbrio térmico. Os solventes ou misturas de solventes utilizados no presente trabalho foram etanol, acetona, etanolamina, dietanolamina anidros ou H_2O . A escolha do solvente, para cada caso, foi feita em função da capacidade de dissolução imediata do sal, ligante ou aduto. Assim como também de proporcionarem um efeito térmico de dissolução mensurável.

O valor do efeito calorífico resultante de uma reação ou processo de dissolução (Q_{obs}) é feita comparando-se os sinais de variação de entalpia padrão de dissolução com aqueles obtidos através de calibração elétrica no registrador. Para estes cálculos utilizou-se o método de Dickinson (82). A calibração poderá ser feita antes ou depois da dissolução, devido a que a variação de capacidade calorífica do sistema é praticamente desprezível.

Os processos de dissolução estudados no sistema LKB 8700-1, foram:

- a) $\text{MX}_3(\text{s ou l}) + \text{solvente} \text{ ----> } \text{solução de } \text{MX}_3$
- b) $\text{solução de } \text{MX}_3 + \text{nL}(\text{s ou l}) \text{ ---> } \text{solução de } (\text{MX}_3 + \text{nL})$
- c) $\text{MX}_3.\text{nL}(\text{s}) + \text{solvente} \text{ ----> } \text{solução de } (\text{MX}_3 + \text{nL})$

Em a) uma ampola contendo uma massa conhecida do tria-
leto de arsênio (AsX_3) é quebrada sobre 100 ml de solvente ou mis-
tura de solventes. Em b) uma outra ampola contendo o ligante (L),
quebra-se sobre a solução obtida em a), numa quantidade que sa-
tisfaça a estequiometria do aduto ($\text{MX}_3.\text{nL}$). Para o processo c) foi
quebrada mais outra ampola contendo uma massa conhecida de aduto,
em 100 ml de solvente ou misturas de solventes utilizados em a).

Como ilustração, consideremos o processo de dissolução
do aduto $\text{AsBr}_3.\text{TMTU}(\text{s})$ em 20% de DEA em EtOH. Vamos considerar o
entalpograma de dissolução exotérmica de 17,09 mg do aduto. Como
mostra a figura 8, os trechos A, B e C correspondem às linhas de
bases:

- A - antes da quebra da ampola
- B - após a dissolução do aduto
- C - após a calibração elétrica

O deslocamento ab é provocado pela dissolução; cd é pro-
vocado pelo aquecimento elétrico. Os segmentos ab e cd são propor-
cionais às variações de temperatura dos efeitos térmicos e são to-
mados quando as áreas de cada lado do segmento são iguais: $D = E$ e
 $F = G$.

O calor observado na dissolução é dado pela equação:

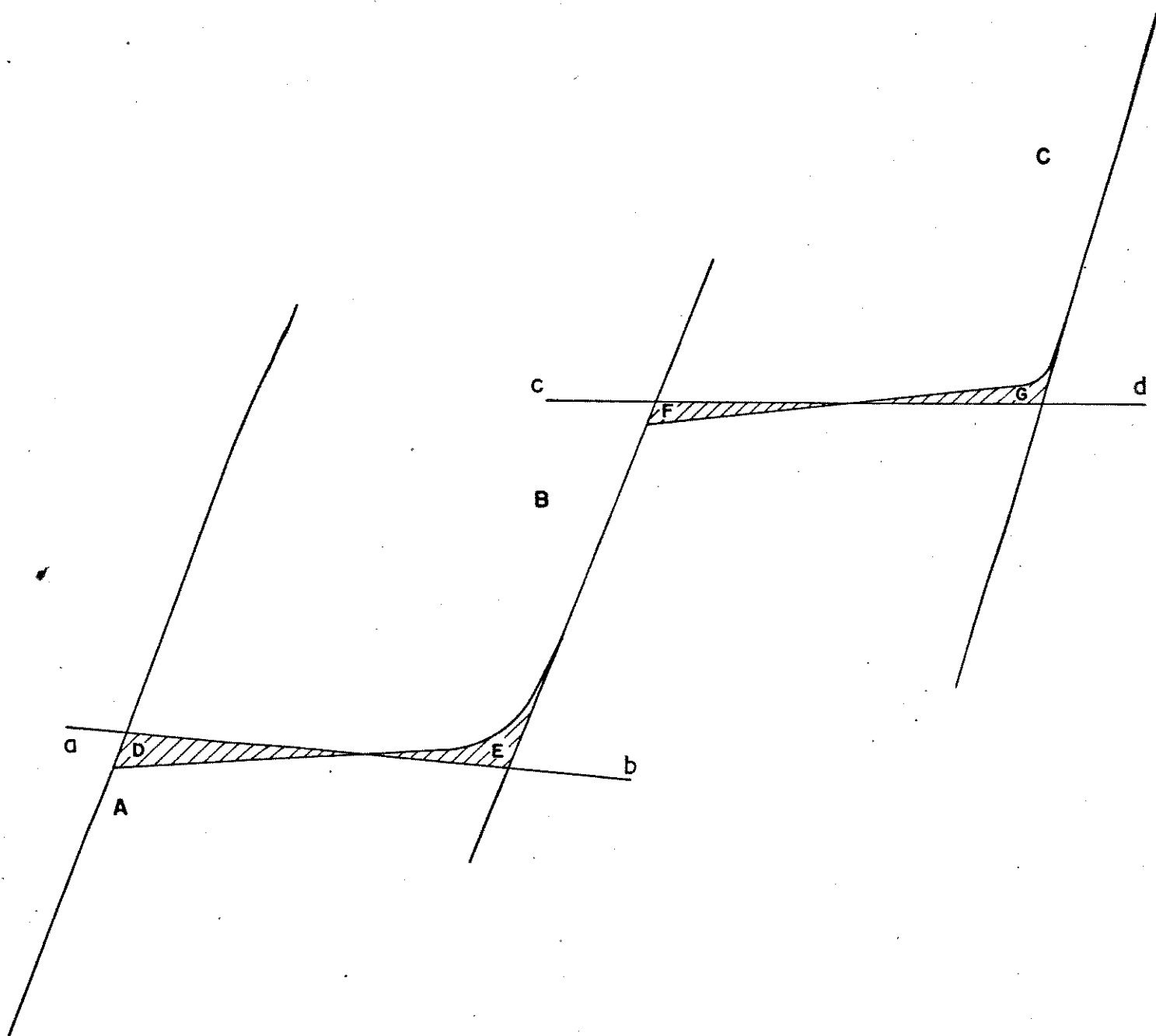


Figura 8. Entalpograma da dissolução de $\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$ (17,09 mg em 20% de DEA em EtOH a 298,15 K). Pot. = 200 mW, galv. = 10 mV, $I^2 = 4,0 \times 10^{-3} \text{ A}^2$, $t = 35 \text{ seg}$, $ab = 6,6 \text{ cm}$, $E = 1,00423 \text{ V}$, $\text{reg.} = 2 \text{ mV}$, $R = 50 \text{ ohms}$, $cd = 6,4 \text{ cm}$.

$$Q_{\text{obs}} = (ab/cd) RI^2 t = (ab/cd) Q_{\text{calibração}} \quad \text{eq. (4)}$$

Para cada processo de dissolução foi obtido um conjunto de medidas, mudando-se a quantidade de amostra. Construindo-se um gráfico dos efeitos caloríficos observados, contra a quantidade (número de mol) da substância dissolvida, obtém-se uma reta, cujo coeficiente angular é numericamente igual ao valor médio de $\Delta_i H^\ominus$. Estes procedimentos já são bastante conhecidos (83-91).

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo serão apresentados todos os resultados obtidos, os métodos de cálculos empregados, bem como a discussão e conclusão dos resultados.

4.1. ANÁLISES ELEMENTARES E CARACTERÍSTICAS GERAIS DOS ADUTOS

Os resultados analíticos obtidos são apresentados na tabela 1. Foram analisadas as porcentagens de haleto, carbono, hidrogênio e nitrogênio contidos nos adutos. Estas porcentagens são concordantes com as estequiometrias estabelecidas para os compostos estudados. Os adutos têm a fórmula geral $AsX_3.L$ com exceção dos adutos $AsCl_3.1,5 DMTA$, $AsCl_3.2TU$, $AsBr_3.2TU$ e $AsBr_3.2TA$.

Todos os compostos sintetizados são sólidos. Os adutos de $AsCl_3$ são brancos, os de $AsBr_3$ amarelo-pálido e os adutos de AsI_3 são marrons. Eles são sensíveis à umidade atmosférica na sequência: $AsCl_3 > AsBr_3 > AsI_3$.

Quanto à solubilidade dos adutos, haletos e ligantes, elas divergem sensivelmente em vários solventes de diferentes graus de polaridade. Foram utilizados os solventes mais apropriados para as determinações dos calores de solução.

4.2. PONTOS DE FUSÃO DOS ADUTOS

Na tabela 2, são apresentados os pontos de fusão dos trialetos de arsênio e ligantes encontrados no laboratório.

Tabela 1. Resultados das análises elementares dos adutos (percentagem em massa)

Adutos	Carbono		Hidrogênio		Nitrogênio		Halogênio		Cor
	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	Calc.	Exp.	
AsCl ₃ .TMTU	19,16	18,92	3,86	3,65	8,94	8,75	33,93	33,52	branco
AsCl ₃ .1,5DMTA	21,44	21,50	4,05	4,00	6,25	6,20	31,65	31,00	"
AsCl ₃ .DMTF	13,32	13,20	2,61	2,55	5,18	5,00	39,33	39,10	"
AsCl ₃ .2TU	7,20	7,12	2,42	2,35	16,80	16,00	31,89	31,13	"
AsCl ₃ .TA	9,37	9,35	1,97	1,90	5,46	5,40	41,48	41,00	"
AsCl ₃ .DMA	17,90	17,25	3,38	3,25	5,22	5,10	39,63	39,22	"
AsCl ₃ .A	10,00	9,80	2,10	1,96	5,83	5,75	44,25	43,89	"
AsBr ₃ .TMTU	13,44	13,40	2,71	2,70	6,27	6,00	53,64	53,00	amarelo
AsBr ₃ .DMTA	11,50	11,35	2,17	2,10	3,35	3,30	57,37	57,50	"
AsBr ₃ .DMTF	8,92	9,00	1,75	1,70	3,47	3,48	59,37	58,37	"
AsBr ₃ .2TU	5,15	5,10	1,73	1,60	12,00	11,50	51,15	50,89	"
AsBr ₃ .2TA	10,33	10,10	2,17	2,00	6,03	5,94	51,56	51,20	"
AsBr ₃ .DMA	11,96	11,80	2,26	2,12	3,49	3,30	59,67	58,83	"
AsBr ₃ .A	6,43	6,33	1,35	1,22	3,75	3,70	64,15	63,89	"
AsI ₃ .TMTU	10,22	10,12	2,06	2,00	4,77	4,63	64,76	64,41	marrom
AsI ₃ .DMTA	8,60	8,50	1,62	1,50	2,51	2,49	68,13	68,05	"
AsI ₃ .DMTF	6,61	6,60	1,30	1,20	2,57	2,57	69,88	69,16	"
AsI ₃ .TU	2,26	2,24	0,76	0,74	5,27	5,20	71,60	70,00	"
AsI ₃ .TA	4,53	4,42	0,95	0,90	2,63	2,58	71,73	70,60	"
AsI ₃ .DMA	8,85	8,58	1,67	1,60	2,58	2,45	70,14	70,20	"
AsI ₃ .A	4,67	4,55	0,98	0,90	2,72	2,66	73,97	72,85	"

Tabela 2. Pontos de fusão ($^{\circ}\text{C}$) e higroscopicidade dos trihaletos de arsênio e ligantes

Composto	Literatura	Encontrado		Ref.
AsCl_3 (l)	-16,2	--	higroscópico	(2)
AsBr_3 (s)	31,2	31	higroscópico	(2)
AsI_3 (s)	140,4	140-142	pouco higroscópico	(2)
TMTU (s)	76-78	78	não higroscópico	(92)
DMTA (s)	--	decompõe		(92)
DMTF (l)	--	decompõe	higroscópico	
TU (s)	169-174	170-171		(92)
TA (s)	110-112	110-111		(92)
DMA (l)	-20	--	higroscópico	(92)
A (s)	80-81	80		(92)

Na tabela 3 estão indicados os pontos de fusão dos adutos, conjuntamente com as temperaturas de início da temperatura de decomposição encontradas no estudo termogravimétrico. Todos os adutos sofreram decomposição por aquecimento. Após o resfriamento formava-se uma massa escura que, submetida a novo aquecimento, não mais reproduzia o ponto de fusão inicial.

Tabela 3. Pontos de fusão observados nos adutos

Adutos	T.G.A. (°C)	Pontos de fusão (°C)
AsCl ₃ .TMTU	65	116-118
AsCl ₃ .1,5DMTA	40	67,3-68
AsCl ₃ .DMTF	38	37-38
AsCl ₃ .2TU	75	127-128
AsCl ₃ .TA	70	96-98
AsCl ₃ .DMA	30	não observado
AsCl ₃ .A	60	126-128
AsBr ₃ .TMTU	50	51-52
AsBr ₃ .DMTA	55	102-102,5
AsBr ₃ .DMTF	60	63-63,3
AsBr ₃ .2TU	135	142-145
AsBr ₃ .2TA	75	85-89
AsBr ₃ .DMA	58	68-70
AsBr ₃ .A	60	115-117
AsI ₃ .TMTU	70	66-67
AsI ₃ .DMTA	95	62-62,5
AsI ₃ .DMTF	100	59-61
AsI ₃ .TU	75	não observado
AsI ₃ .TA	90	71-73
AsI ₃ .DMA	76	65-70
AsI ₃ .A	85	68-72

4.3. ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

As curvas termogravimétricas dos ligantes e adutos foram obtidas numa faixa de temperatura de 25-800°C. As massas das amostras oscilaram de 3,76 a 11,46 mg.

Estas curvas termogravimétricas têm como objetivo con-

firmar a estequiometria dos adutos e tirar informações relativas à estabilidade térmica dos compostos através da perda de massa observada ao aquecimento, visando principalmente a verificação da existência dos adutos em fase líquida. Pelos dados termogravimétricos concluímos que os adutos são instáveis na fase líquida, pois, a temperatura do início da perda de massa coincide ou antecede a temperatura de fusão.

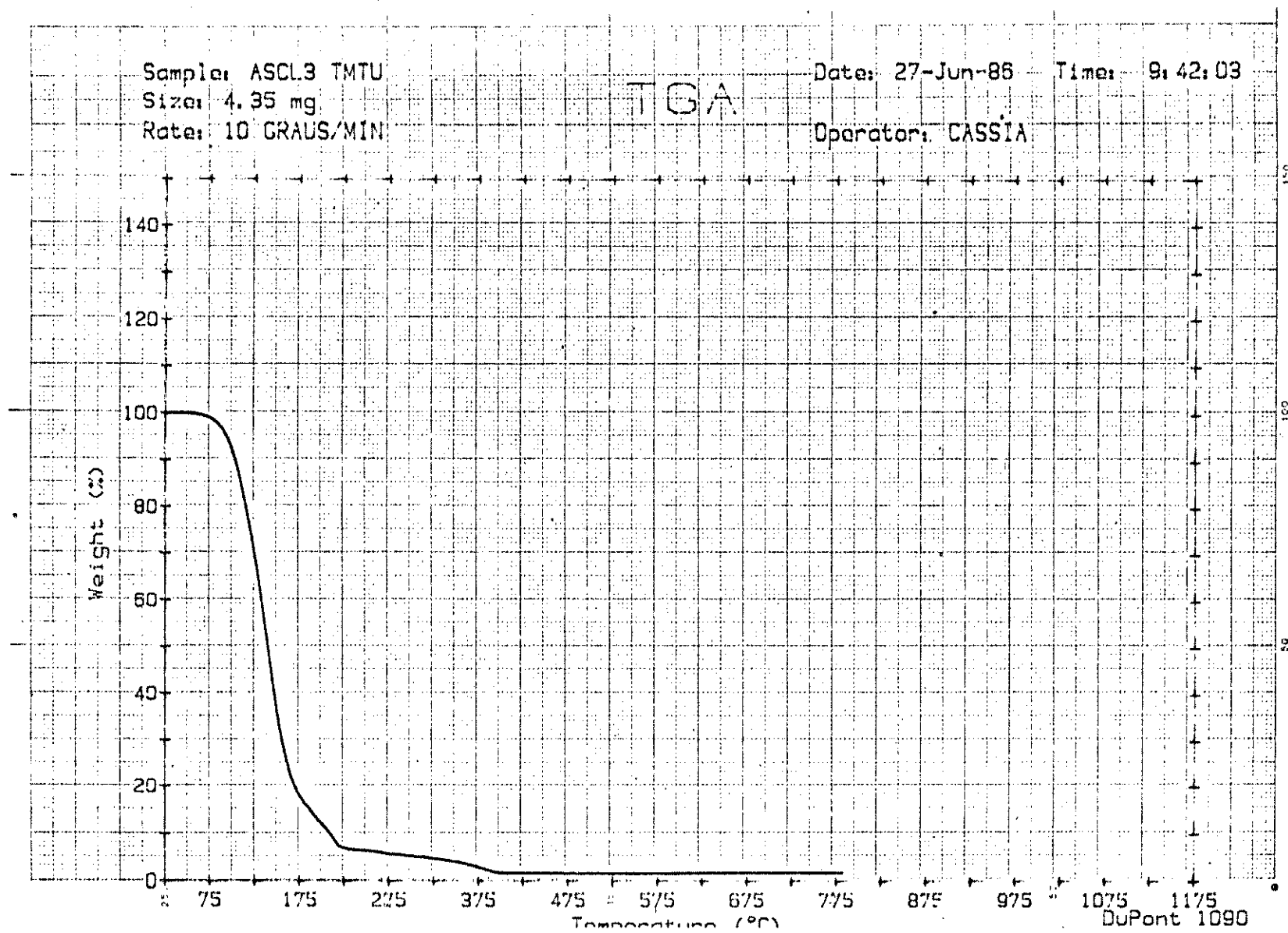
Foi observado que de uma maneira geral, a perda de massa ocorreu em uma única etapa. Em alguns adutos, citados a seguir, a perda de massa ocorreu em duas ou três etapas.

Na tabela 4 são apresentados os resultados obtidos para a termogravimetria dos adutos. As figuras 9-29 mostram as diversas curvas termogravimétricas obtidas para os adutos e ligantes.

As curvas termogravimétricas dos adutos de um mesmo trihaletto apresentam semelhanças entre si. A seguir serão discutidas as diversas curvas obtidas.

Tabela 4. Resultados de termogravimetria dos adutos

Compostos	$\Delta T/^{\circ}\text{C}$	$-\Delta m(\%)$		Atribuição
		Cal.	Cal.Exp.	
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$	65-475	100,0	99,0	$-\text{AsCl}_3$ -TMTU
$\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$	40-125	53,9	54,0	$-\text{AsCl}_3$
	125-675	46,1	44,0	-1,5DMTA
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}$	38-105		10,0	-0,33DMTF
	105-240		40,0	-0,67DMTF -0,55 AsCl_3
	240-775		45,0	-0,45 AsCl_3
$\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}$	75-475	100,0	97,5	$-\text{AsCl}_3$ -2TU
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$	70-130		10,0	-0,14 AsCl_3
	130-255		40,0	-0,50TA -0,36 AsCl_3
	255-720		50,0	-0,50 AsCl_3 -0,50TA
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$	30-520	100,0	100,0	$-\text{AsCl}_3$ -DMA
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$	60-255	100,0	100,0	$-\text{AsCl}_3$ -A
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$	60-275	100,0	99,0	$-\text{AsBr}_3$ -TMTU
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$	55-625	100,0	98,0	$-\text{AsBr}_3$ -DMTA
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF}$	60-470	100,0	99,0	$-\text{AsBr}_3$ -DMTF
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$	145-370	66,8	64,0	$-\text{AsBr}_3$
	370-430	16,6	18,0	-TU
	430-620	16,6	13,0	-TU
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$	75-155		13,5	-0,20 AsBr_3
	155-315		39,5	-0,80TA -0,40 AsBr_3
	315-720		46,0	-1,20TA -0,40 AsBr_3
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$	58-320		97,0	$-\text{AsBr}_3$ -DMA
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$	50-190	84,2	83,0	$-\text{AsBr}_3$
	190-480	15,8	14,0	-A
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU}$	70-375	100,0	100,0	$-\text{AsI}_3$ -TMTU
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA}$	95-720	100,0	100,0	$-\text{AsI}_3$ -DMTA
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF}$	100-375	100,0	99,0	$-\text{AsI}_3$ -DMTF
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$	75-275	85,7	86,0	$-\text{AsI}_3$
	275-590	14,3	13,5	-TU
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TA}$	90-675	100,0	99,0	$-\text{AsI}_3$ -TA
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMA}$	76-323	100,0	99,0	$-\text{AsI}_3$ -DMA
$\text{AsI}_3 \cdot \text{A}$	85-220	100,0	98,5	$-\text{AsI}_3$ -A



•Figura 9. Curva termogravimétrica do aduto AsCl_3 .TMTU.

Sample: ASCL3 1,5 DMTA
Size: 5.93 mg
Rate: 10 GRAUS/MIN.

TGA

Date: 12-Sep-86 Time: 15:03:27

Operator: CASSIA

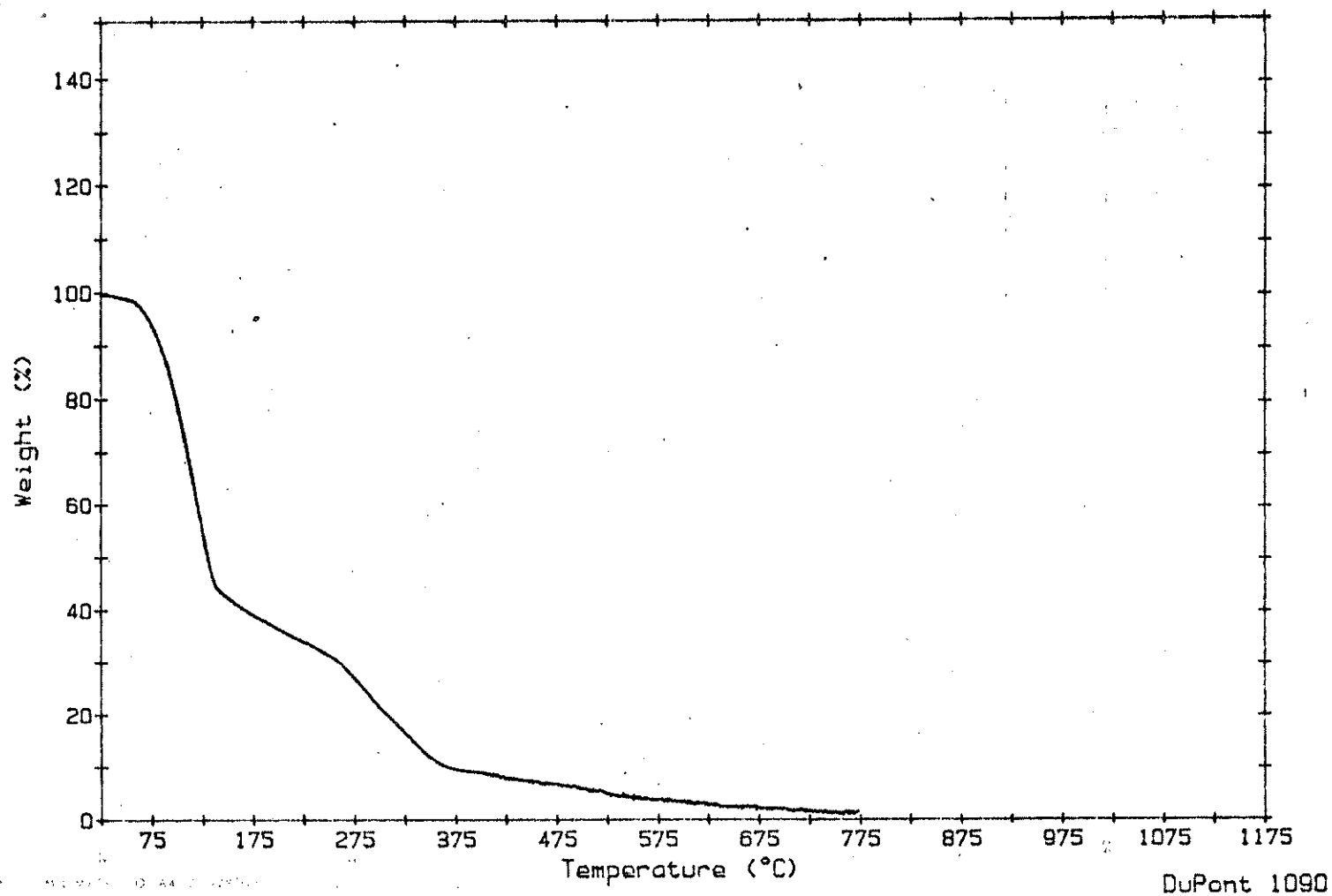


Figura 10. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot 1,5 \text{ DMTA}$.

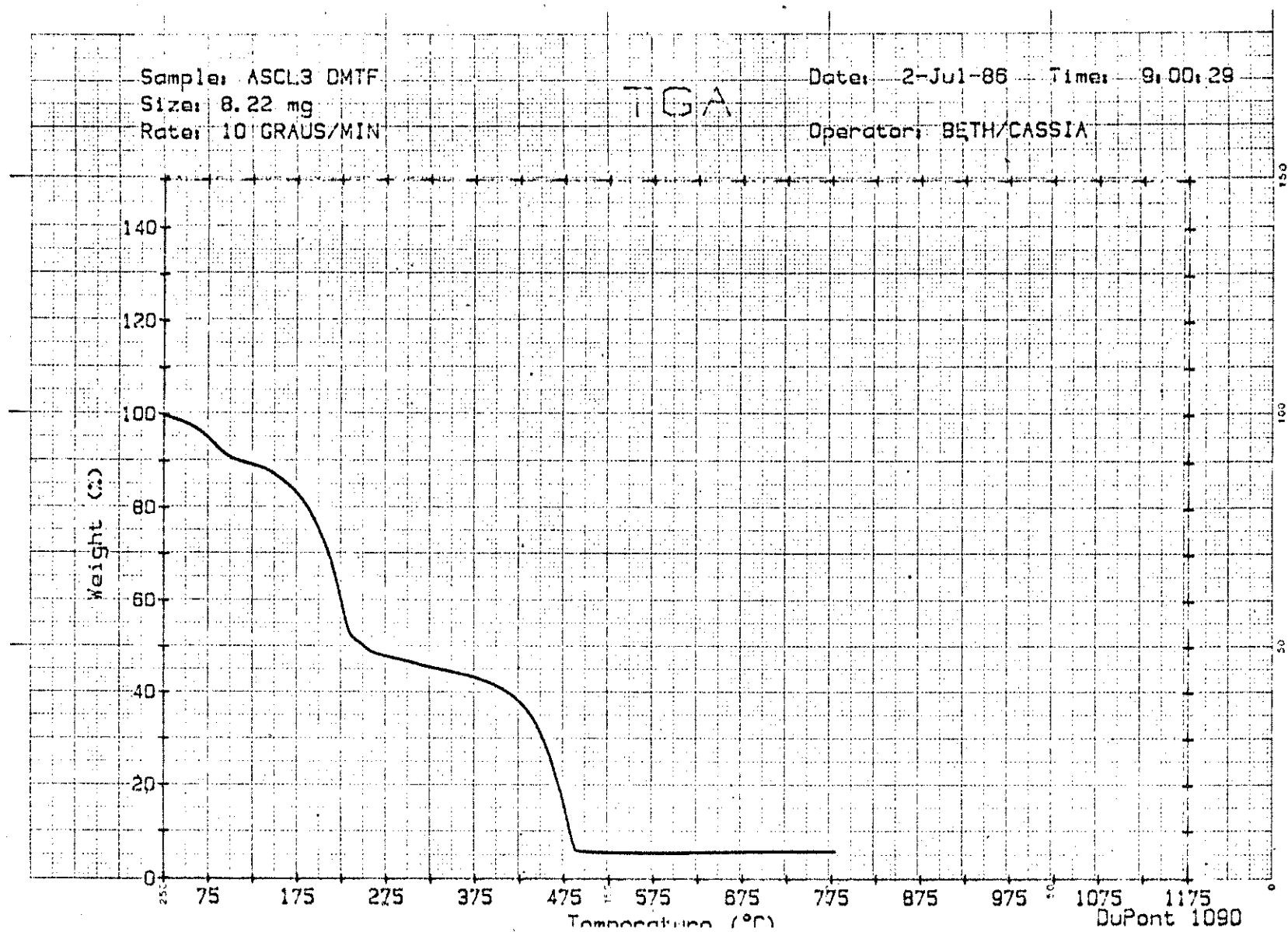


Figura 11. Curva termogravimétrica do aduto AsCl_3 .DMTF.

Sample: ASCL3.2TU
Size: 7.78 mg
Rate: 10 GRAUS/MIN

TGA

Date: 16-Jul-86 Time: 15:01:20

Operator: BETH

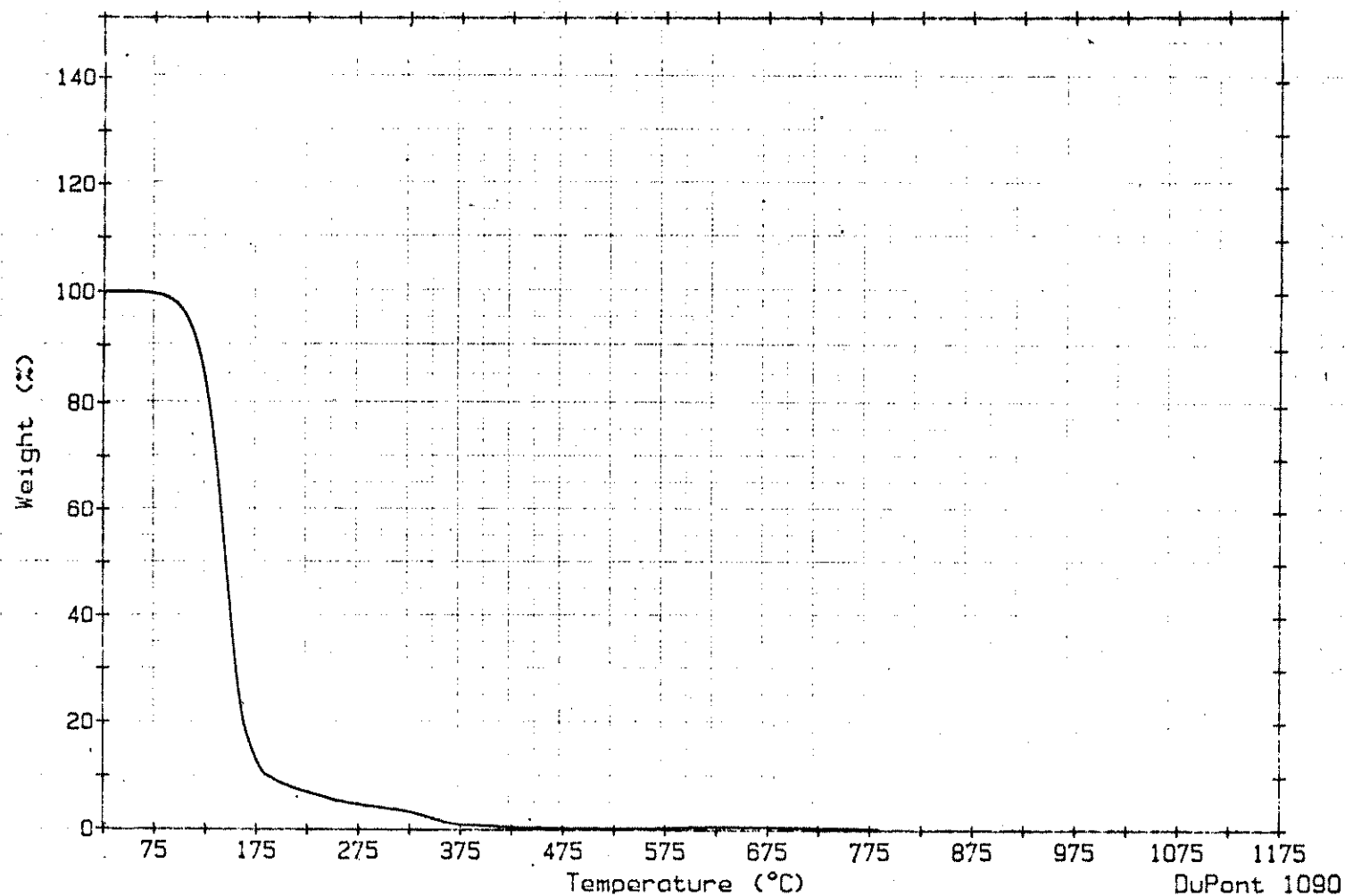


Figura 12. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}$.

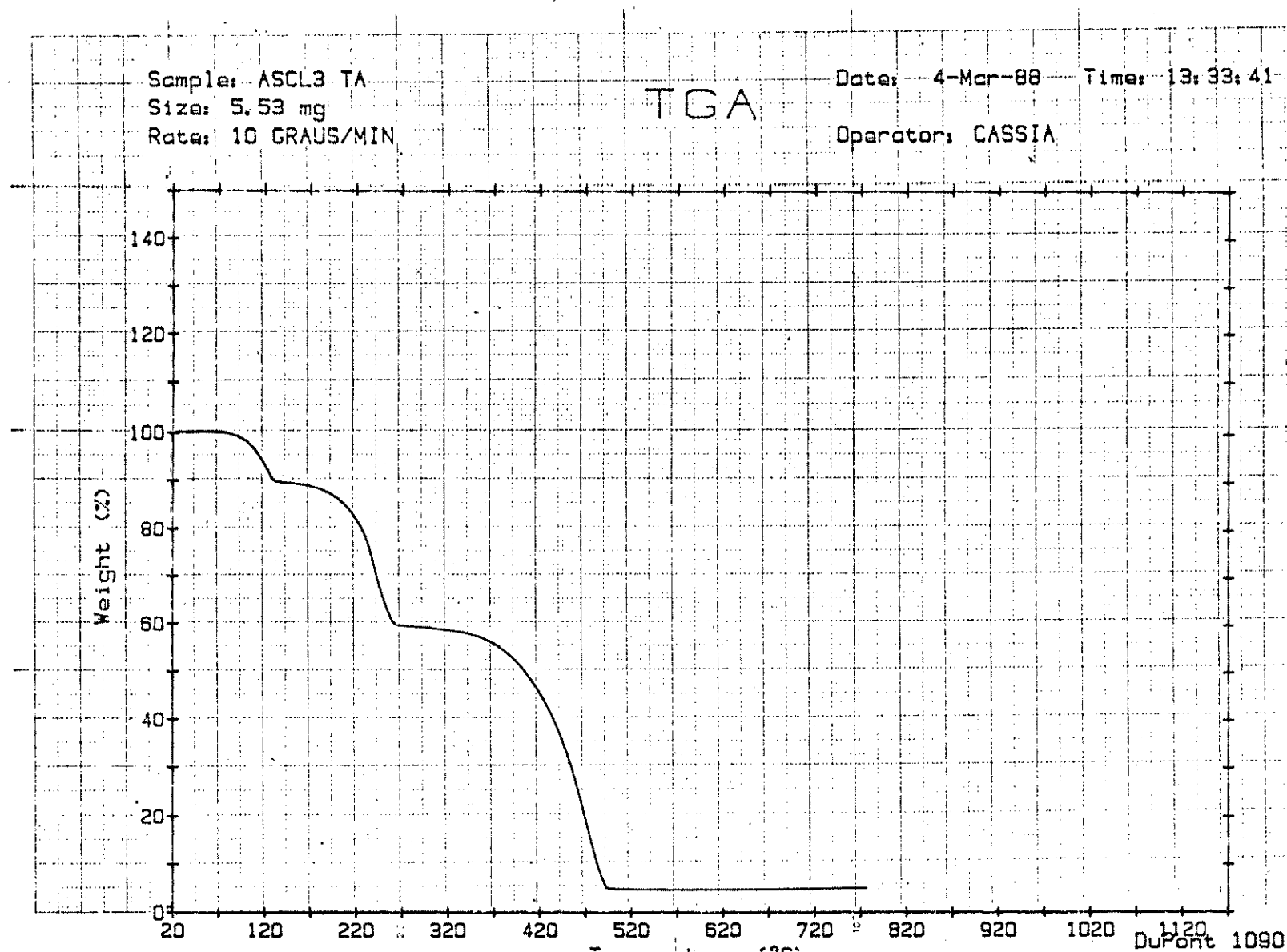


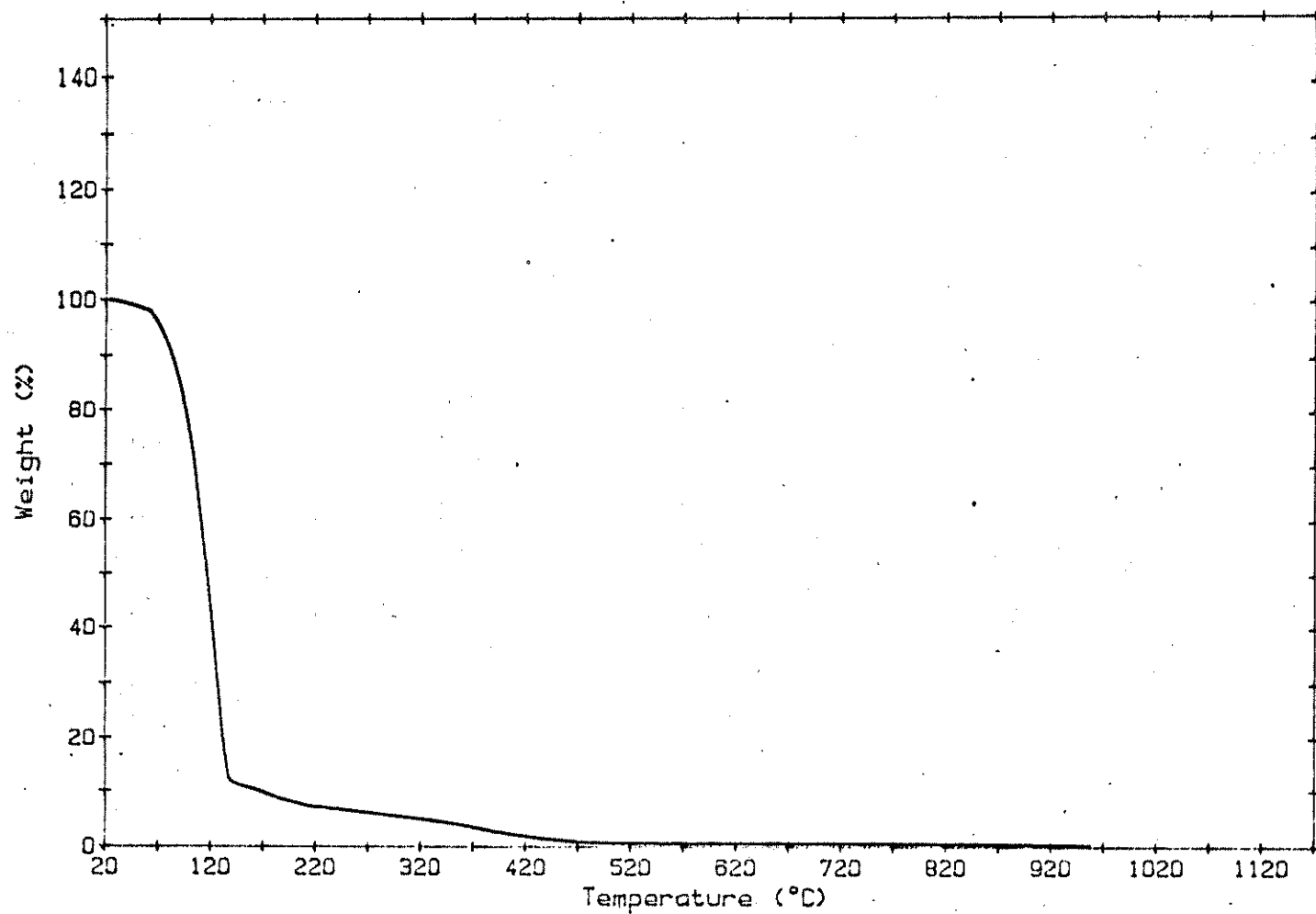
Figura 13. Curva termogravimétrica do aduto AsCl_3TA .

Sample: ASCL3 DMA
Size: 8.54 mg
Rate: 10 GRAUS/MIN.

TGA

Date: 27-Jan-87 Time: 12:57:08

Operator: CASSIA



DuPont 1090

Figura 14. Curva termogravimétrica do aduto AsCl_3 .DMA.

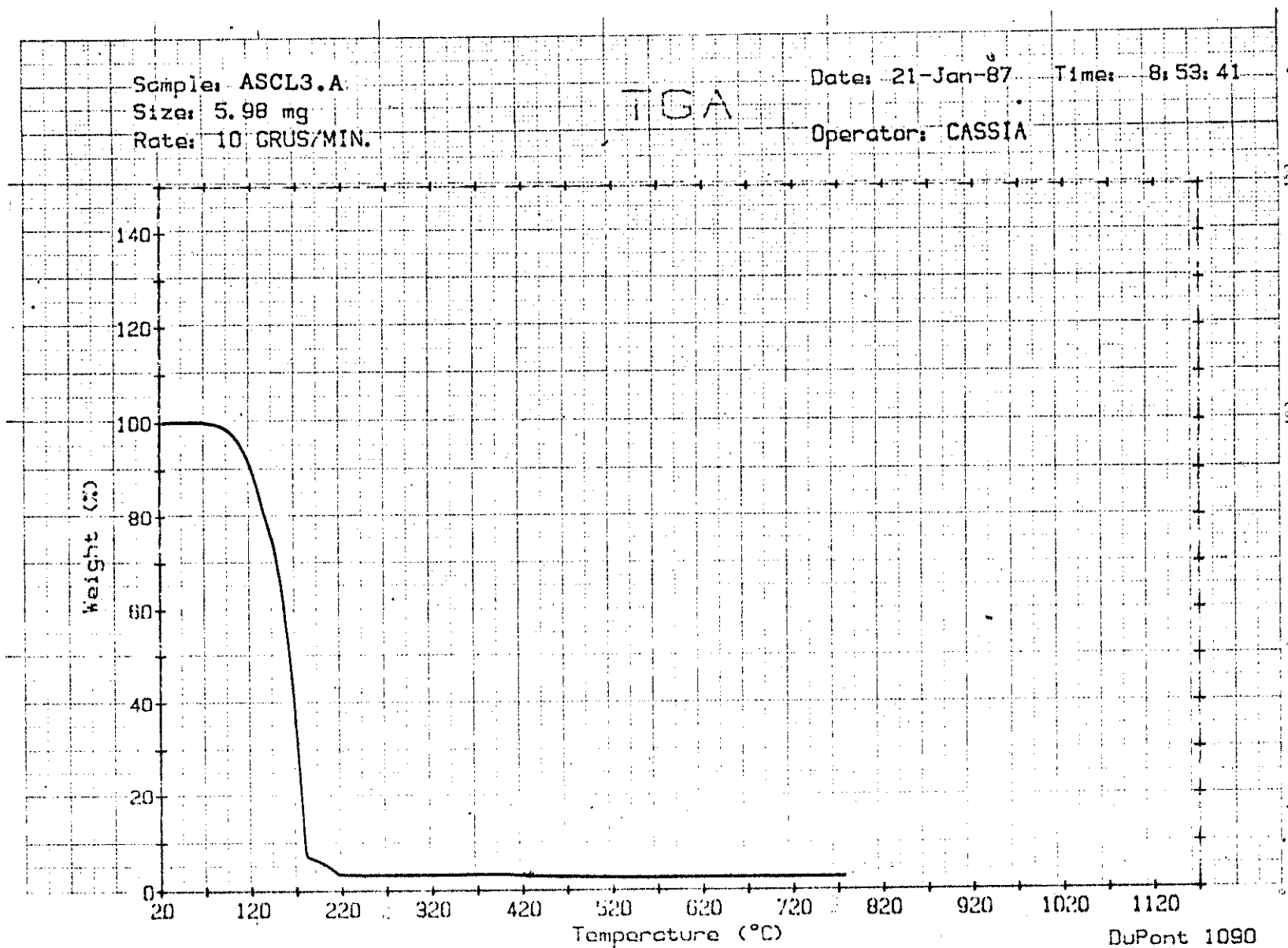


Figura 15. Curva termo gravimétrica do aduto AsCl_3 .A.

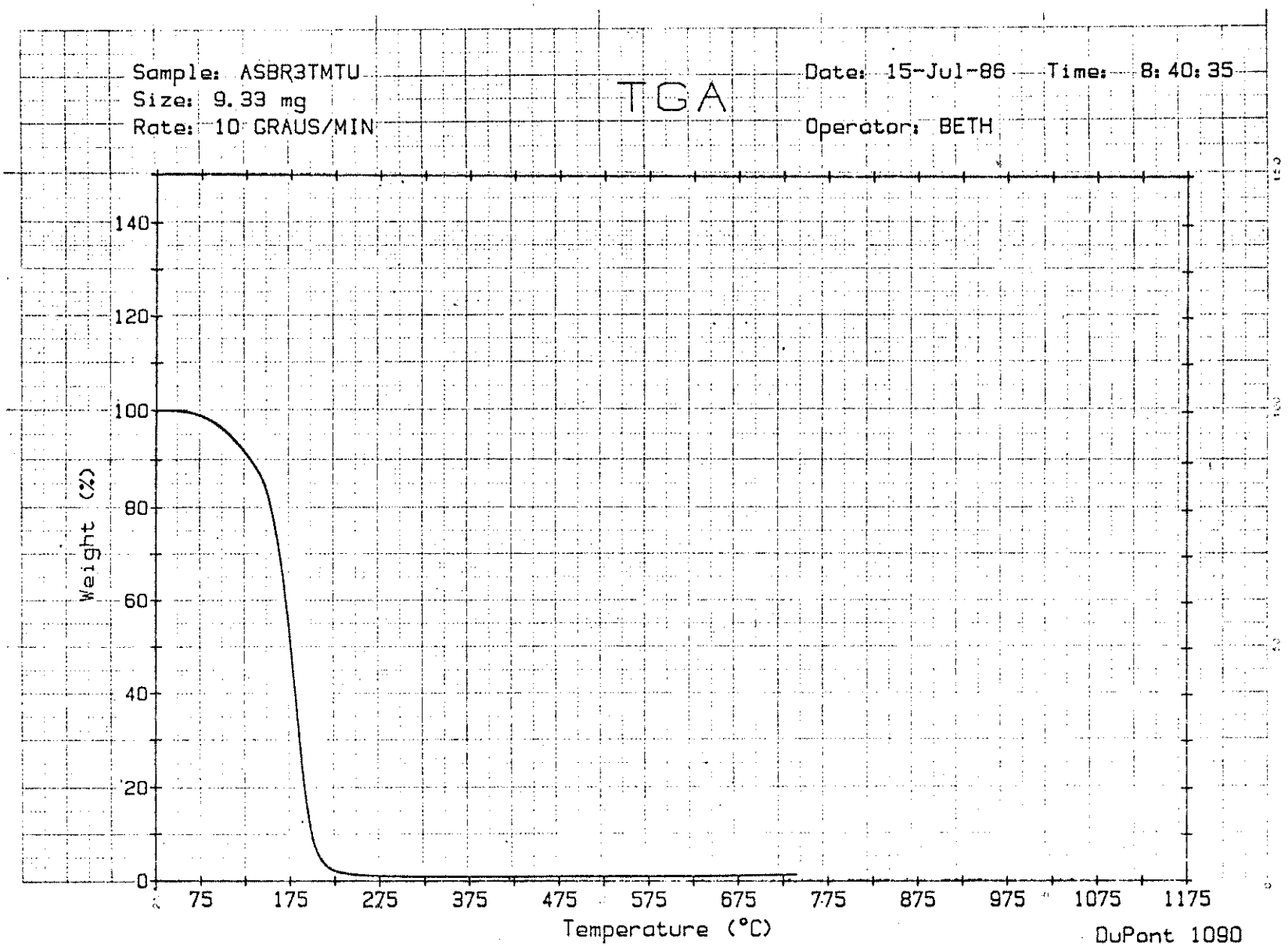


Figura 16. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3\cdot\text{TMU}$.

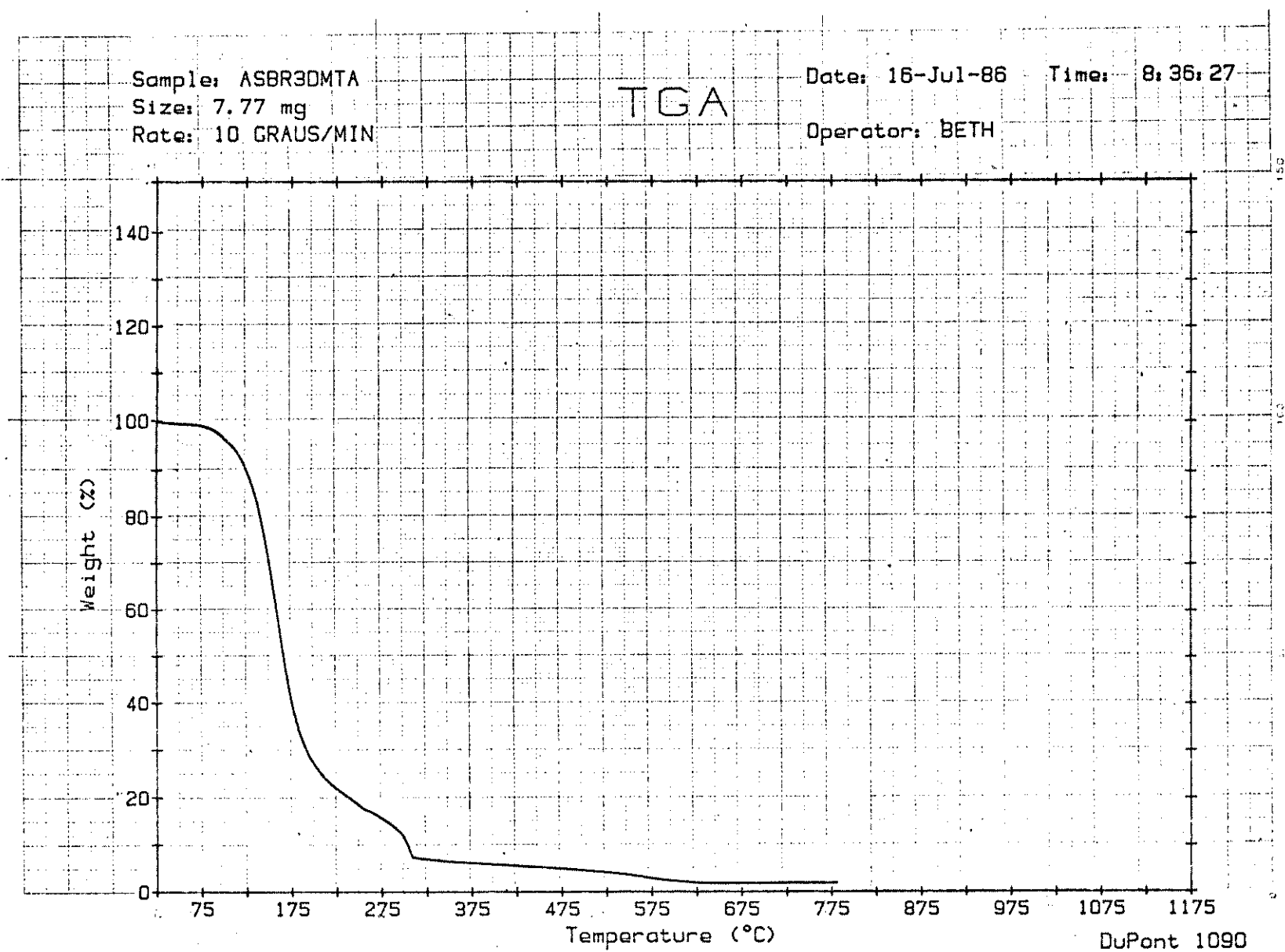


Figura 17. Curva termogravimétrica do aduto AsBr_3 .DMTA.

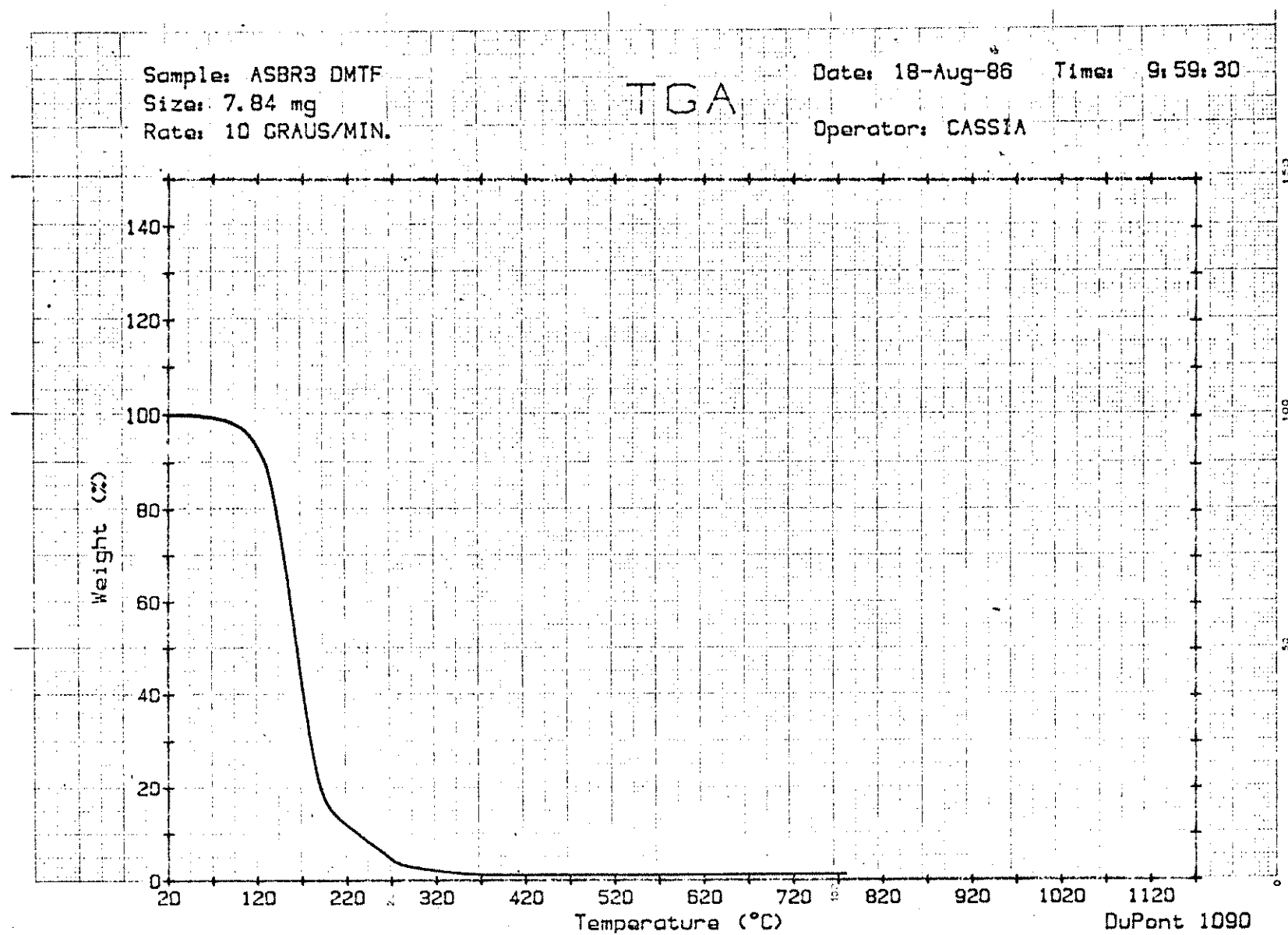


Figura 18. Curva termogravimétrica do aduto AsBr_3 .DMTF.

Sample: ASBR₃.2TU
Size: 5.80 mg
Rate: 10 GRAUS/MIN.

TGA

Date: 15-Sep-86 Time: 8:59:38

Operator: CASSIA

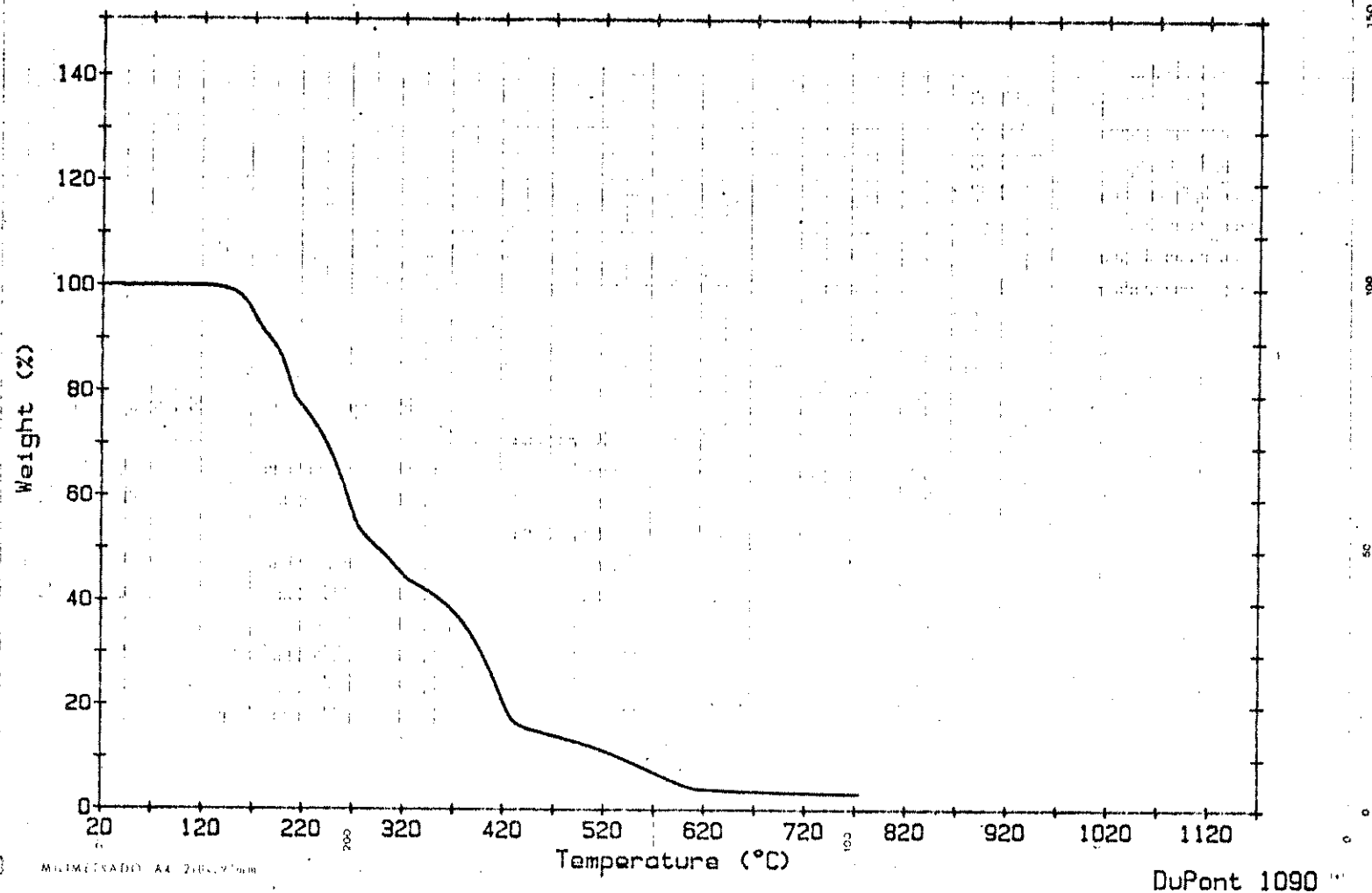


Figura 19. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$.

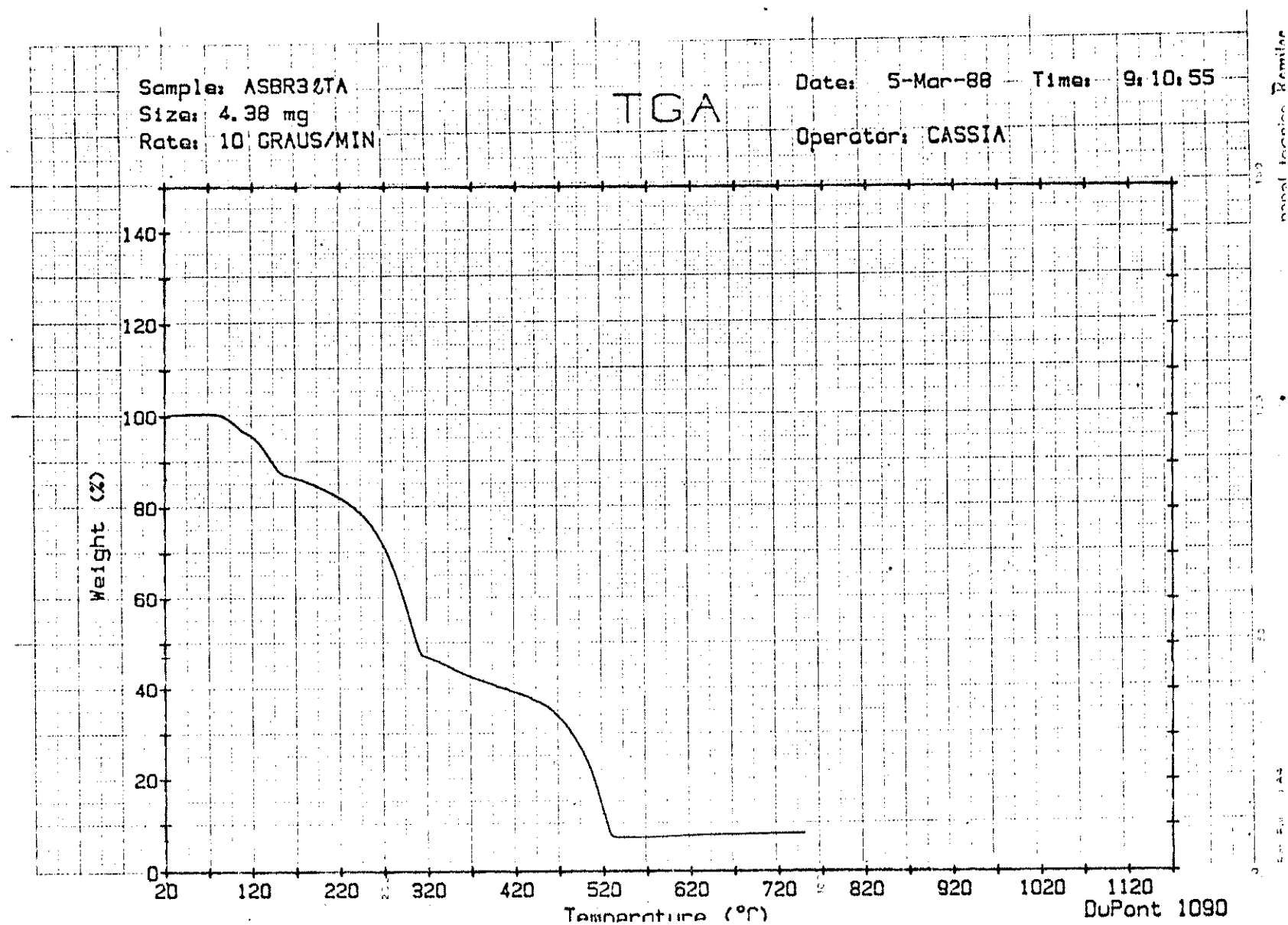


Figura 20. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$.

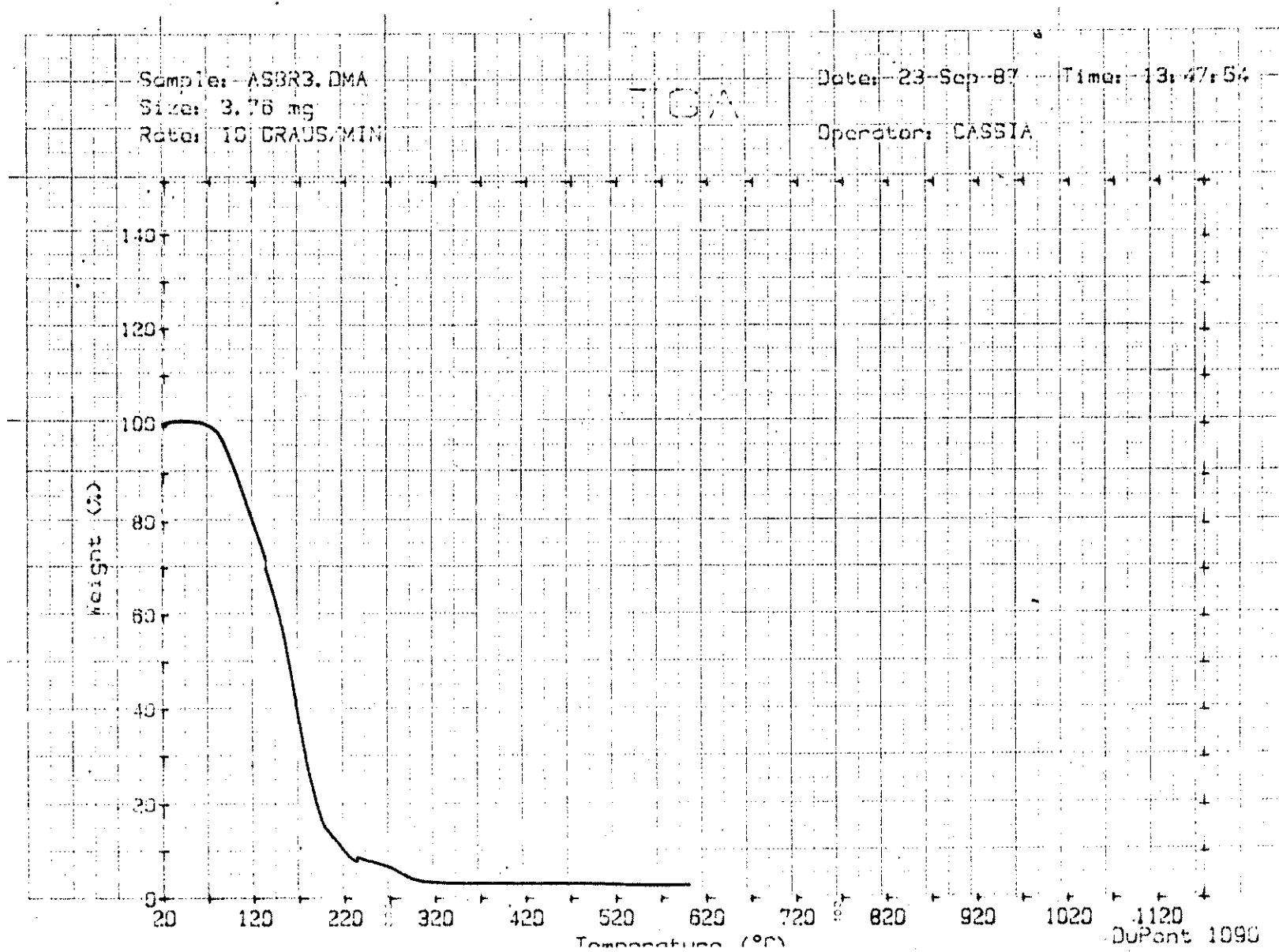


Figura 21. Curva termogravimétrica do aduto AsBr_3 .DMA.

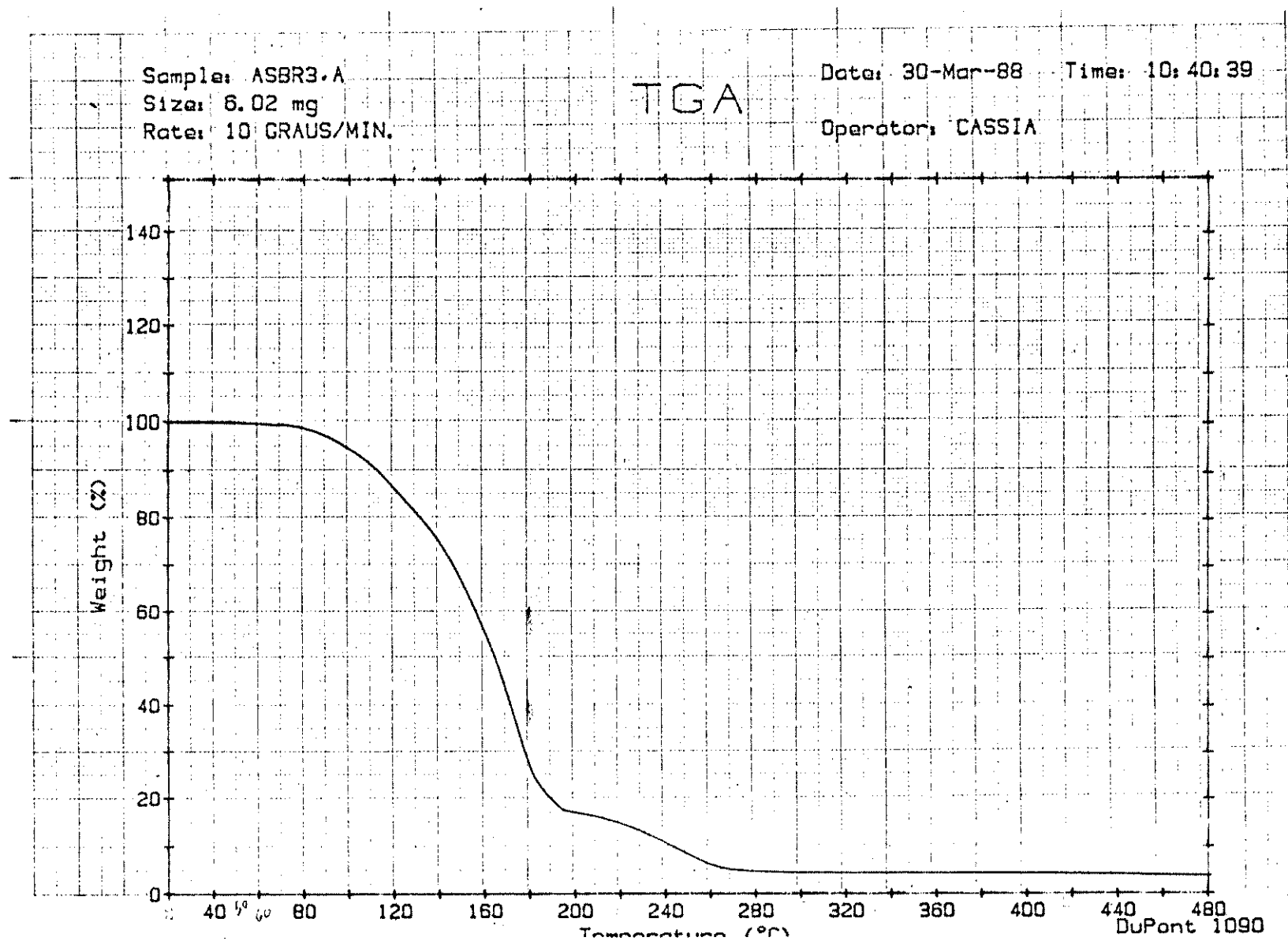


Figura 22. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsBr}_3\cdot\text{A}$.

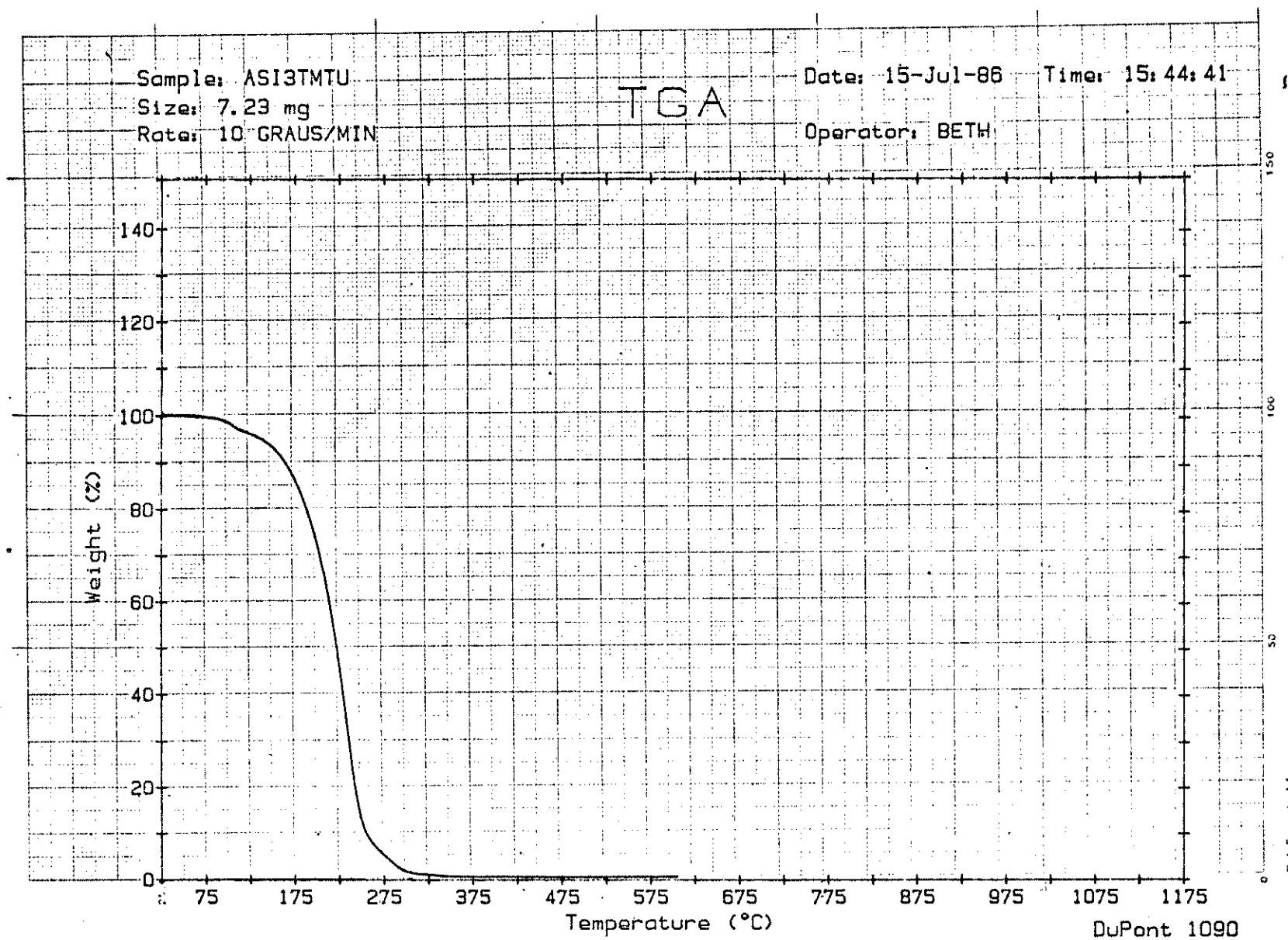


Figura 23. Curva termogravimétrica do aduto AsI_3 .TMTU.

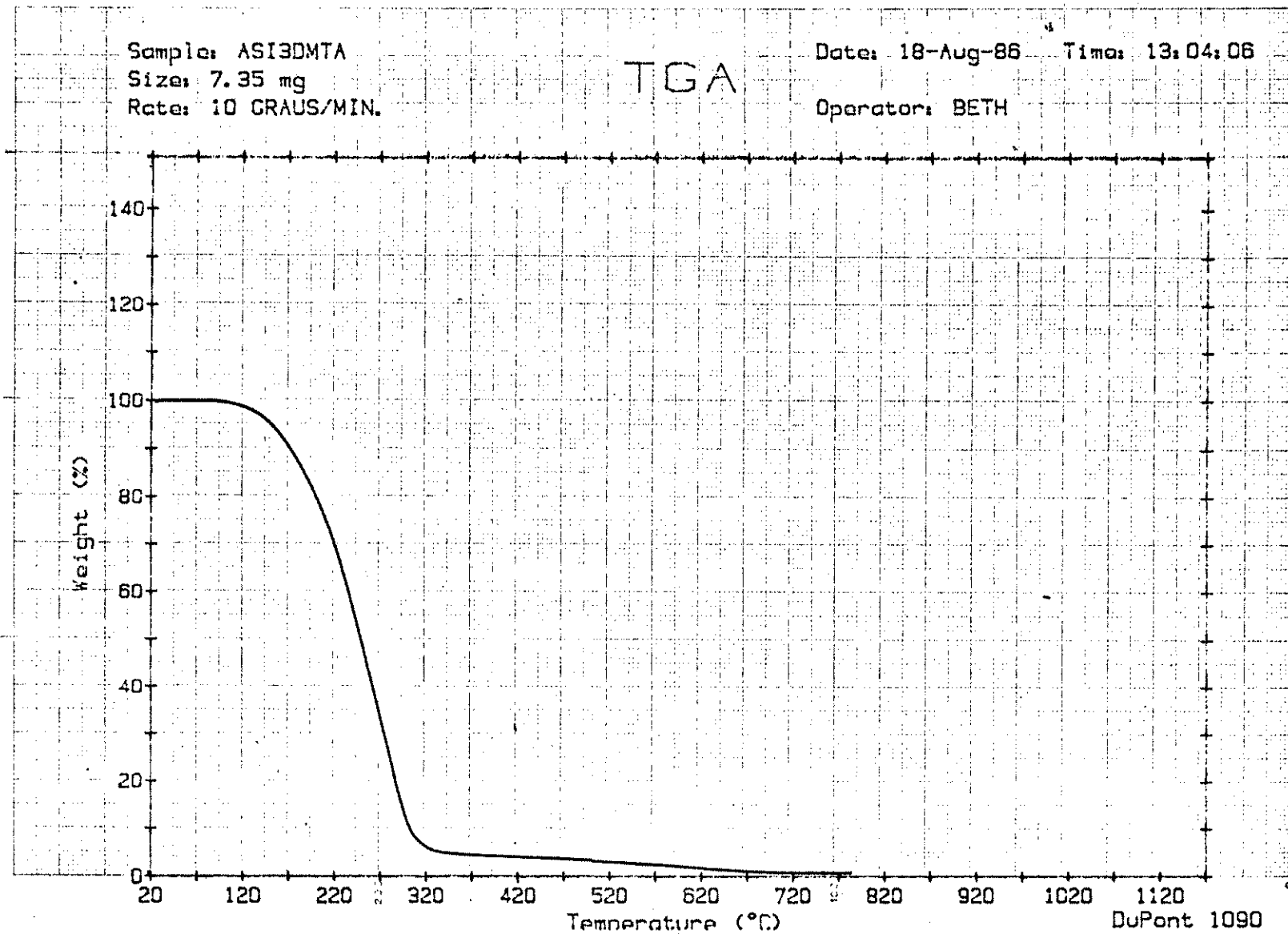


Figura 24. Curva termogravimétrica do aduto AsI_3 .DMTA.

Sample: ASI3 DMTF
Size: 11.46 mg
Rate: 10 GRAUS/MIN

TGA

Date: 30-Jun-86 Time: 9:00:27

Operator: CASSIA

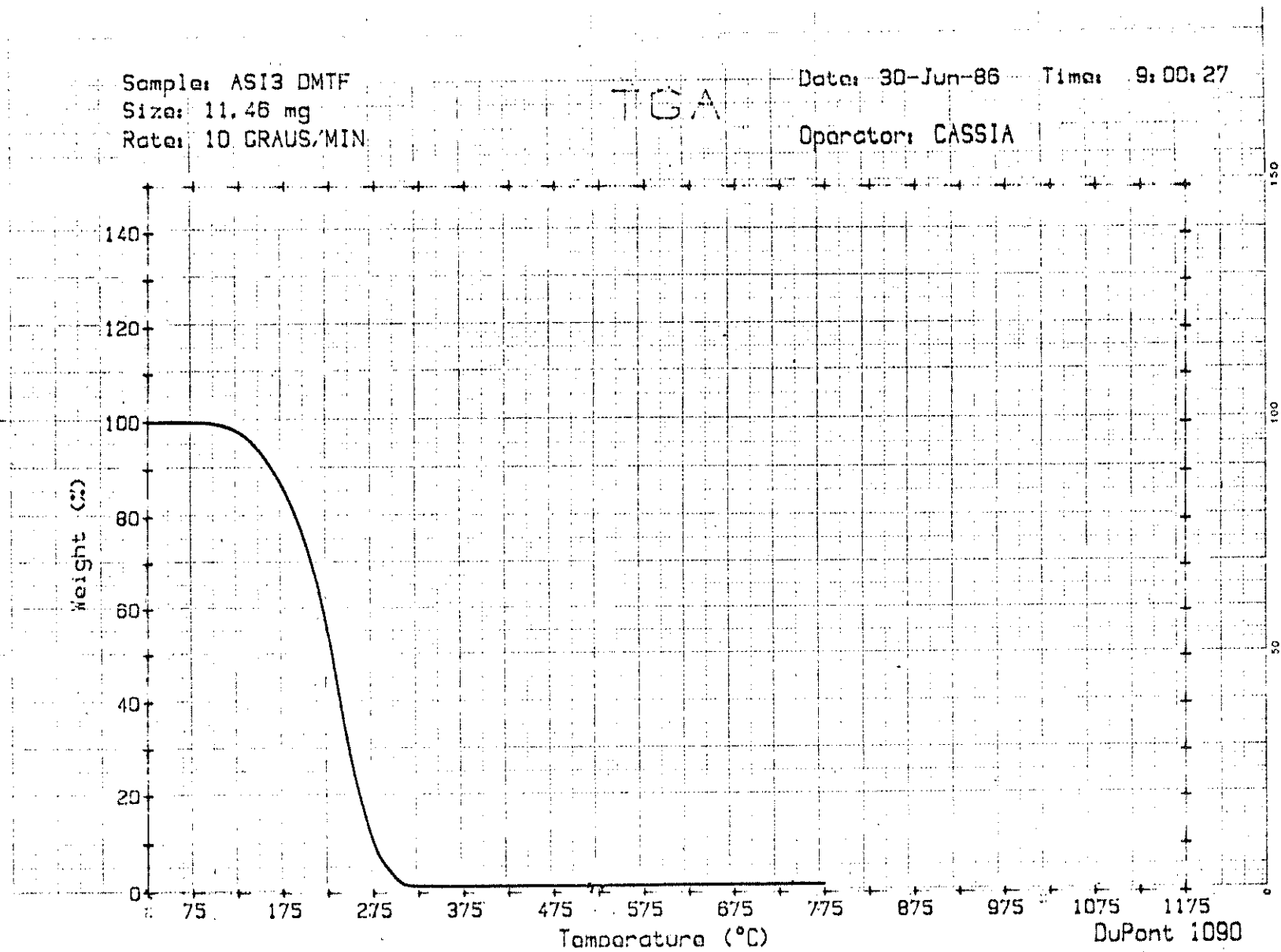


Figura 25. Curva termogravimétrica do aduto AsI_3 .DMTF.

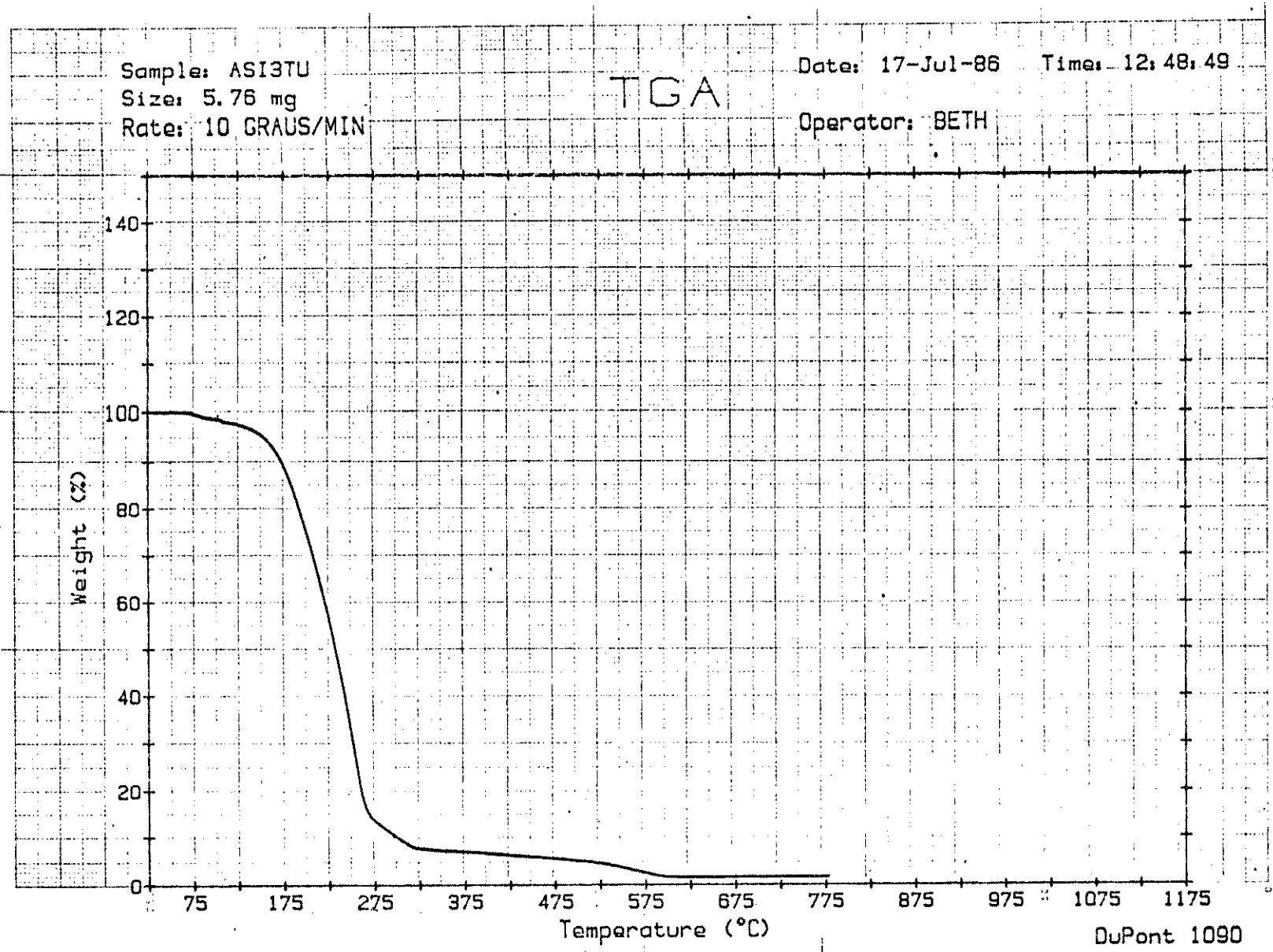


Figura 26. Curva termogravimétrica do aduto $\text{AsI}_3\cdot\text{TU}$.

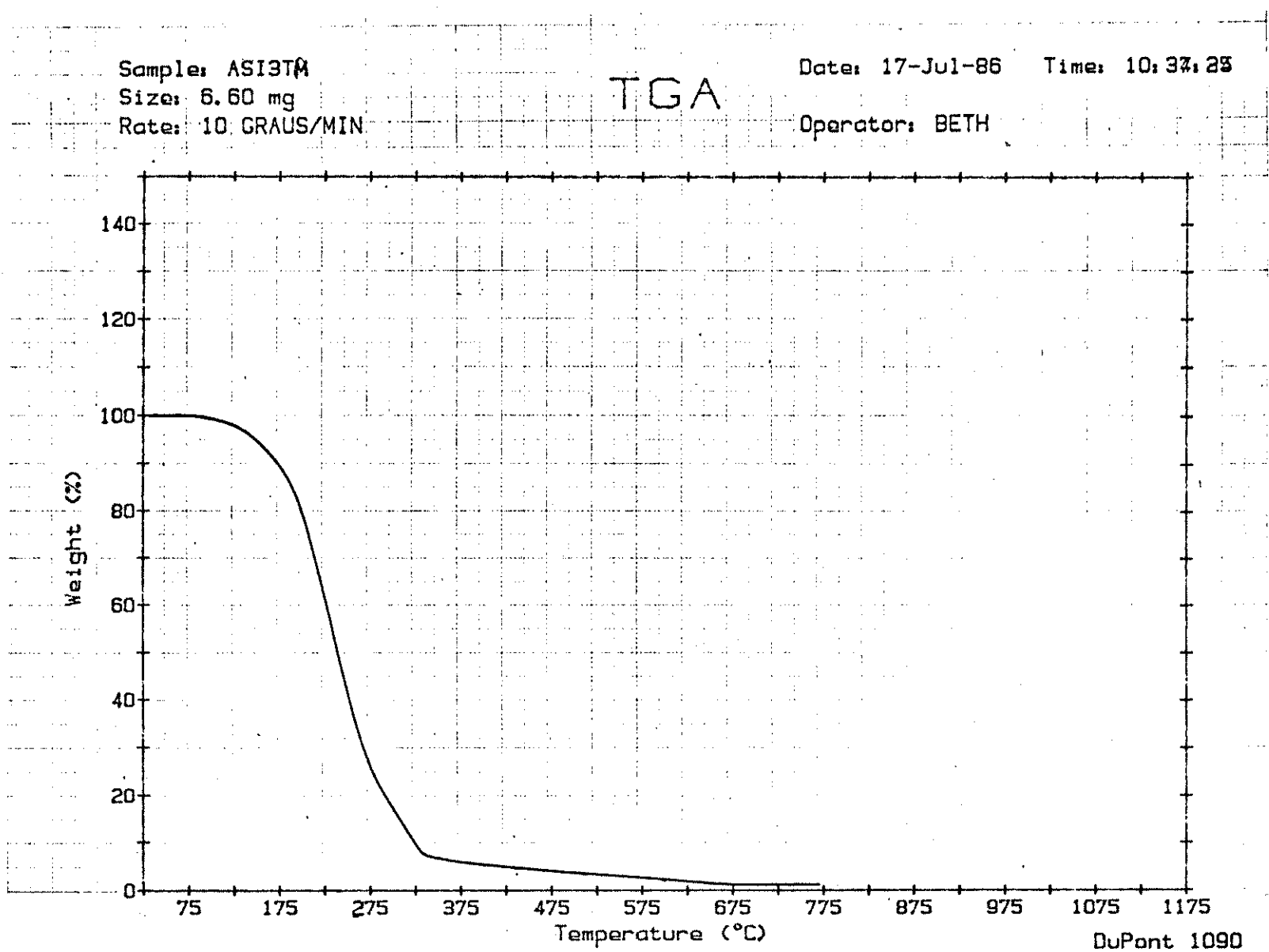


Figura 27. Curva termogravimétrica do aduto AsI_3 .TA.

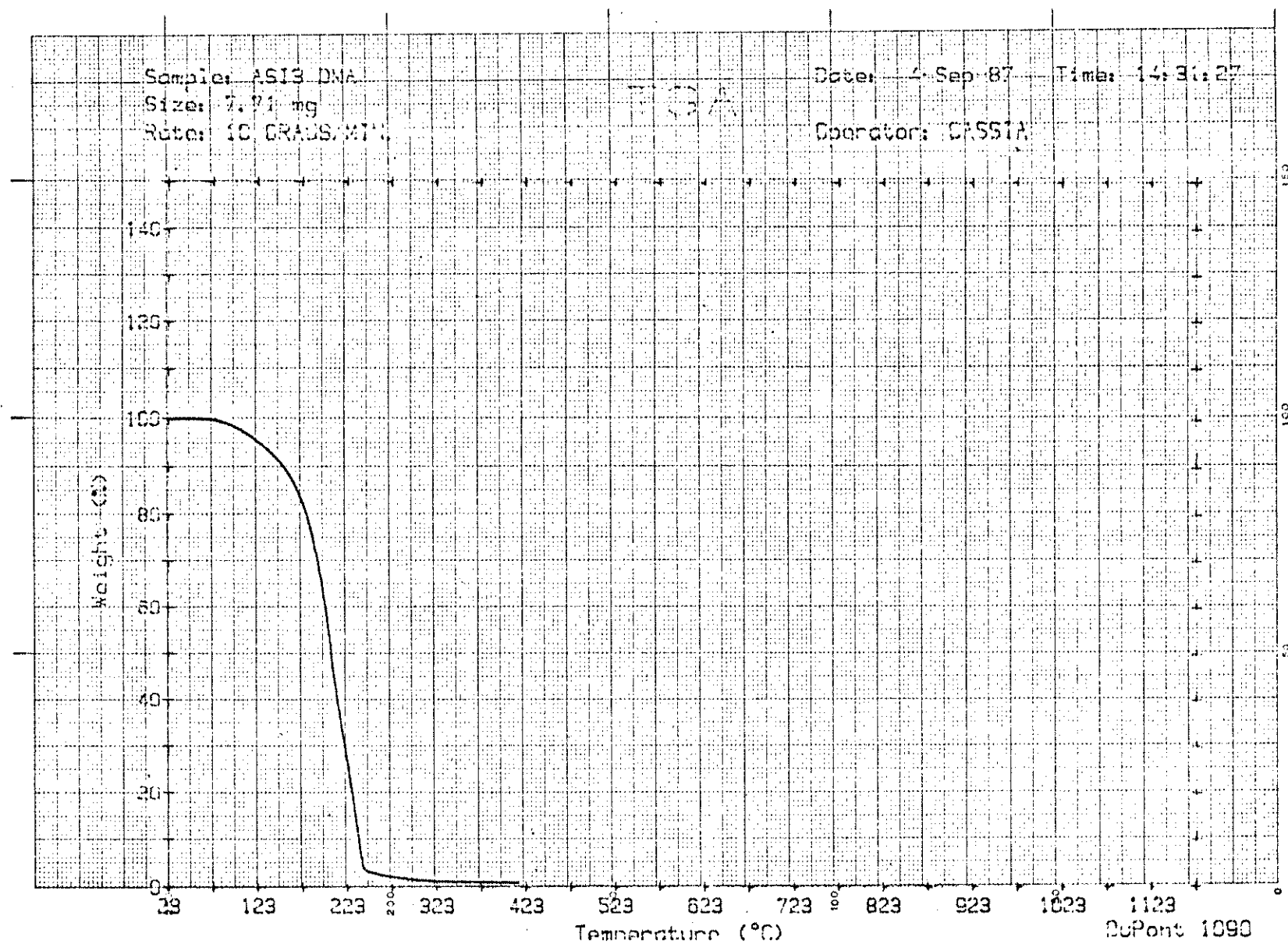


Figura 28. Curva termogravimétrica do aduto AsI_3 .DMA.

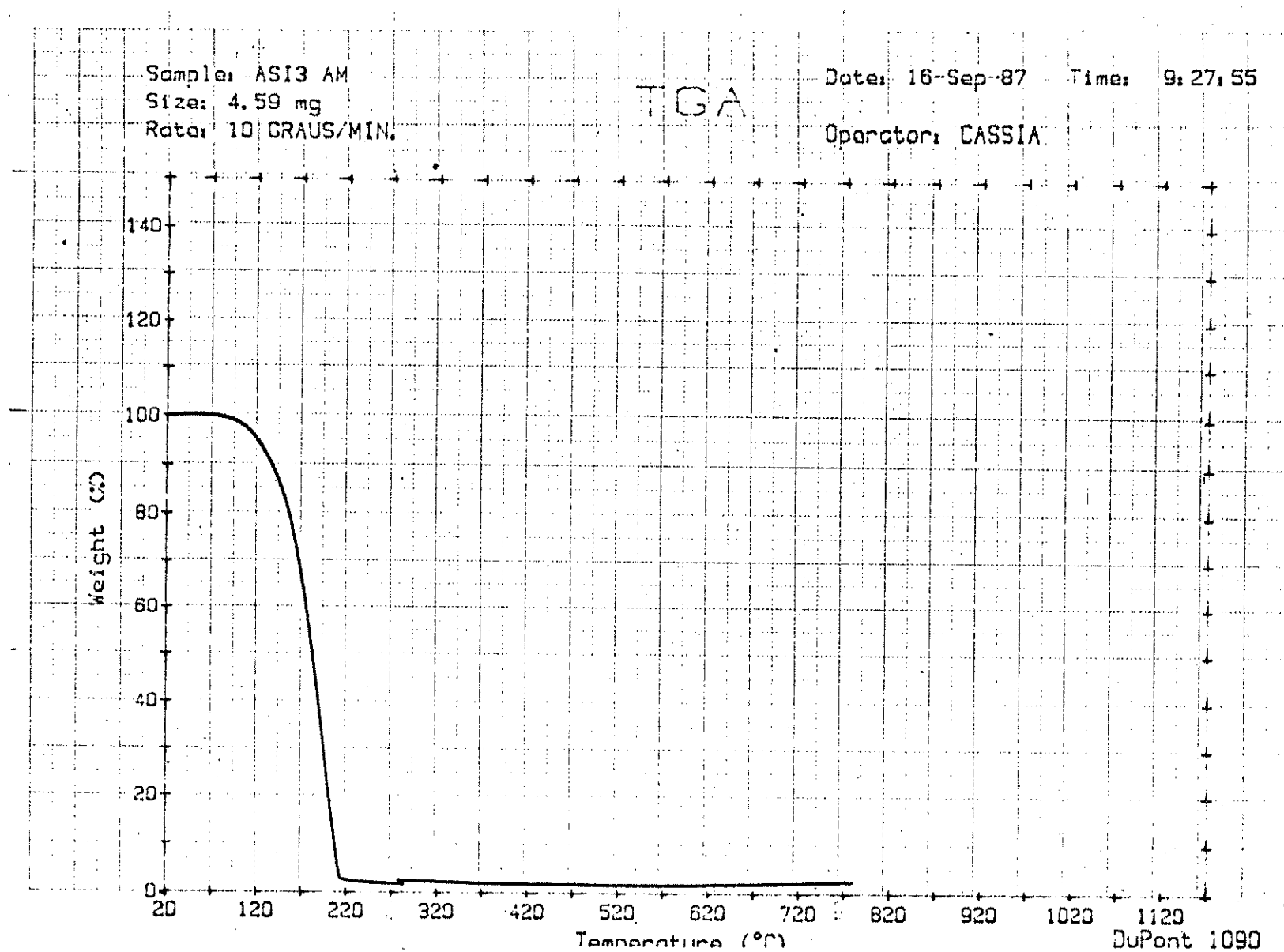


Figura 29. Curva termogravimétrica do aduto $AsI_3.A.$

4.3.1. Adutos $\text{AsCl}_3 \cdot n\text{L}$

Nos compostos de tricloreto de arsênio com TMTU, TU, DMA e A observou-se uma completa perda de massa numa única etapa.

A curva termogravimétrica referente ao composto $\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$ apresentou duas etapas de perda de massa: na primeira etapa ocorreu a perda de AsCl_3 , na segunda etapa ocorreu a perda de massa do ligante.

O composto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}$, apresentou três etapas de perda de massa: a primeira referente à perda de 0,33 mol de DMTF; na segunda a perda de 0,67 mol de DMTF e 0,55 mol de AsCl_3 e na terceira etapa a perda da fração restante do sal. O composto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$ apresentou semelhança do perfil da curva termogravimétrica ao caso anterior, perdendo AsCl_3 e TA em três etapas. A ordem de estabilidade térmica é: $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU} > \text{AsCl}_3 \cdot \text{TA} > \text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU} > \text{AsCl}_3 \cdot \text{A} > \text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA} > \text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF} > \text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$.

4.3.2. Adutos $\text{AsBr}_3 \cdot n\text{L}$

Nos adutos $\text{AsBr}_3 \cdot n\text{L}$ ($\text{L} = \text{TMTU}, \text{DMTA}, \text{DMTF}$ e DMA) as curvas termogravimétricas são semelhantes, ocorrendo simultaneamente a saída de tribrometo e ligante numa única etapa.

Para o composto $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$, três etapas de perda de massa foram observadas. A primeira atribuída à saída do AsBr_3 , a segunda a 1 mol de ligante. Na terceira se perde 1 mol de ligante.

O aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$, a curva termogravimétrica mostrou três etapas de perda de massa, apresentando comportamento similar

ao aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$. O aduto $\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$ apresenta 2 etapas de perda de massa: na primeira perde AsBr_3 e na segunda perde A. A estabilidade térmica segue a ordem: $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU} > \text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA} > \text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU} > \text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF} > \text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA} > \text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA} > \text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$.

4.3.3. Adutos $\text{AsI}_3 \cdot \text{nL}$

As curvas termogravimétricas de quase todos estes adutos mostram a saída de ligante e do triiodeto de arsênio numa única etapa de perda de massa. O aduto $\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$ mostra 2 etapas de perda de massa: a primeira com perda de AsI_3 e a segunda com perda de ligante. A ordem de estabilidade térmica é: $\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF} > \text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA} > \text{AsI}_3 \cdot \text{TA} > \text{AsI}_3 \cdot \text{A} > \text{AsI}_3 \cdot \text{DMA} \sim \text{AsI}_3 \cdot \text{TU} > \text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU}$.

4.4. ESPECTRO DE MASSA

Obteve-se os espectros de massa dos adutos e ligantes. Todos os espectros foram obtidos à temperatura de 110°C e foram estendidos até uma alta relação m/e, no intuito de verificar a presença do íon molecular dos adutos.

Baldwin e col. (93) mostraram que na molécula de uréia e seus derivados metilados a principal clivagem ocorre entre o nitrogênio e o átomo de carbono do grupo carbonila. Este mesmo tipo de fragmentação é observado com a A, DMA, TA, TMTU e TU (94-105). Estes resultados são mostrados nas figuras 30-49, conjuntamente com os obtidos para os respectivos adutos. Os espectros destes ligantes mostraram boa concordância com os dados da literatura.

Com base nos espectros dos ligantes acima mencionados,

podemos propor o esquema de fragmentação dos ligantes DMTF e DMTA. As figuras 50-57 mostram os espectros de massa destes ligantes conjuntamente com os espectros de massa dos adutos. Na tabela 5 encontra-se apresentada a fragmentação dos ligantes. Para todos os casos observa-se o pico atribuído ao íon molecular do ligante e picos resultantes da fragmentação do mesmo.

Com relação aos espectros de massa dos adutos, em nenhum caso foi observado o respectivo pico molecular. Porém, observou-se a presença dos picos AsX_3^+ , AsX_2^+ , AsX^+ , X_3^+ e As_3^+ . Somente nos adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$, $\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$, $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$ e $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$ não foram observados os picos correspondentes aos íons trialeto de arsênio.

O não aparecimento de picos referentes aos íons moleculares dos adutos nos espectros de massa, reforça a idéia de que é improvável a existência dos adutos em fase gasosa.

Comportamento semelhante foi observado para adutos de zinco, cádmio e mercúrio com N-(2-piridil)acetamida(84), N-N-dimetilacetamida(86) e uréia(89) em trabalhos realizados anteriormente neste Instituto.

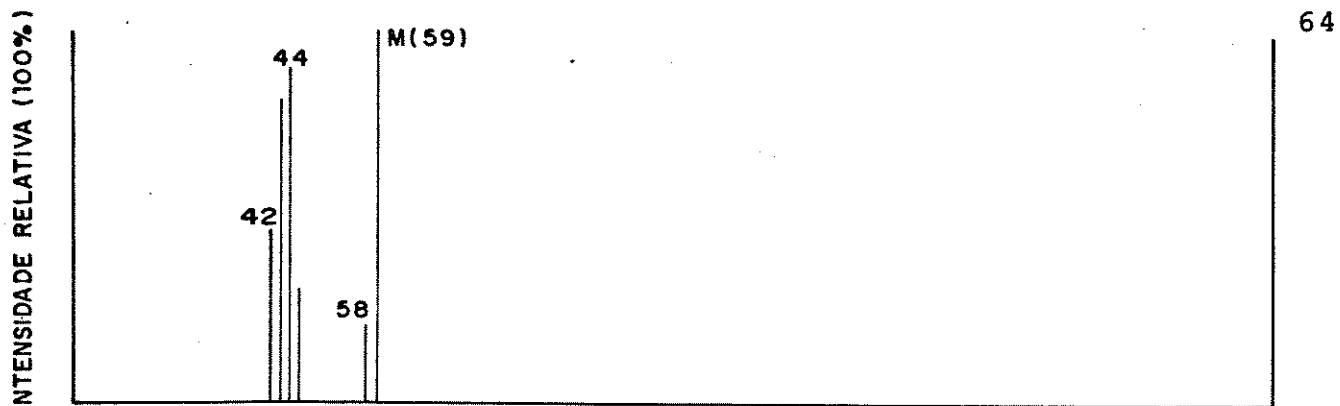


Figura 30. Espectro de massa do ligante A.

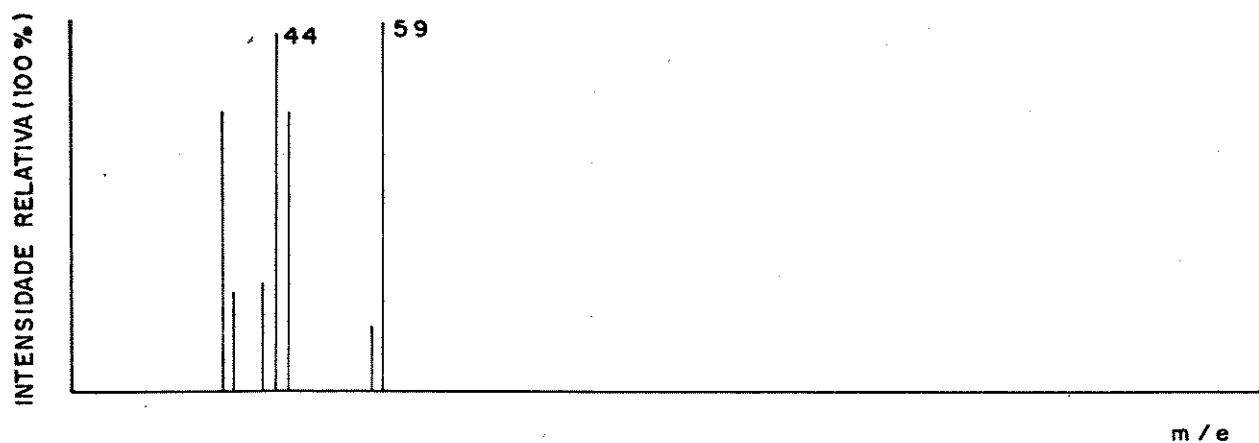


Figura 31. Espectro de massa do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$.

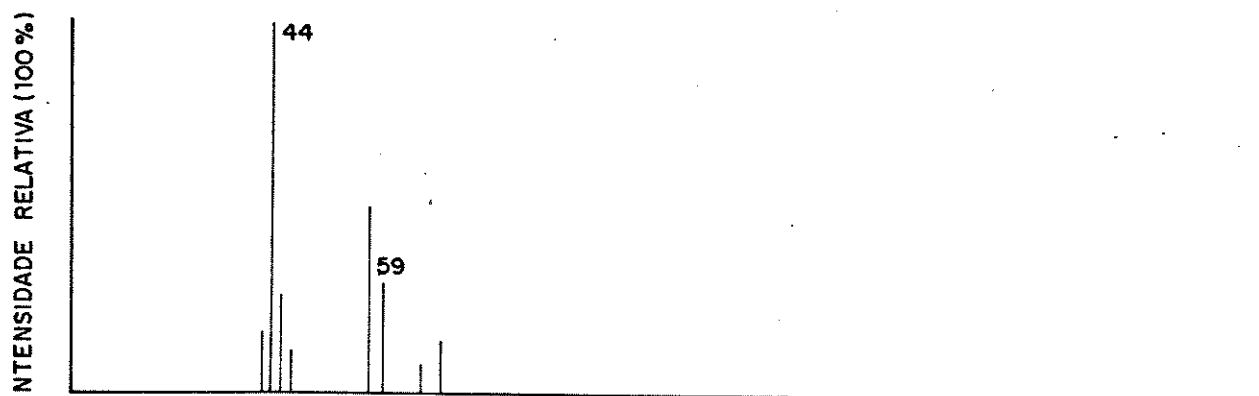


Figura 32. Espectro de massa do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$.

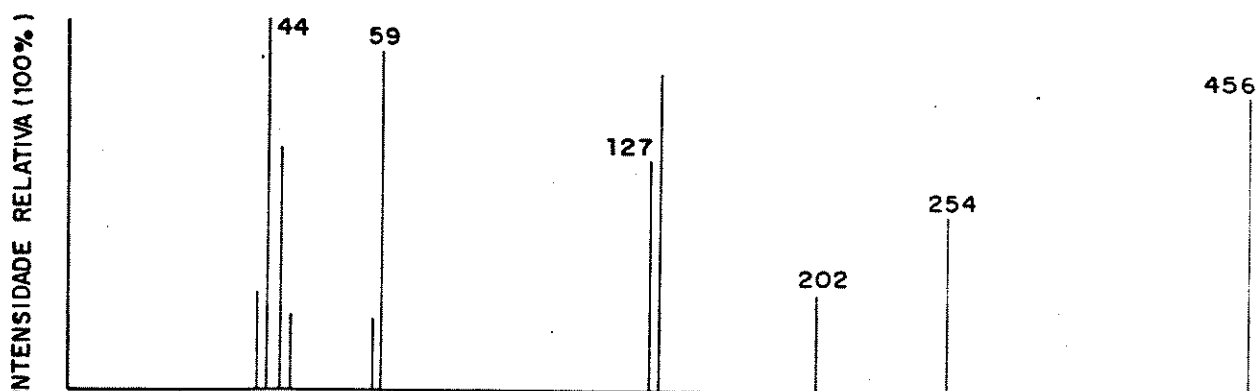


Figura 33. Espectro de massa do aduto $\text{AsI}_3 \cdot \text{A}$.

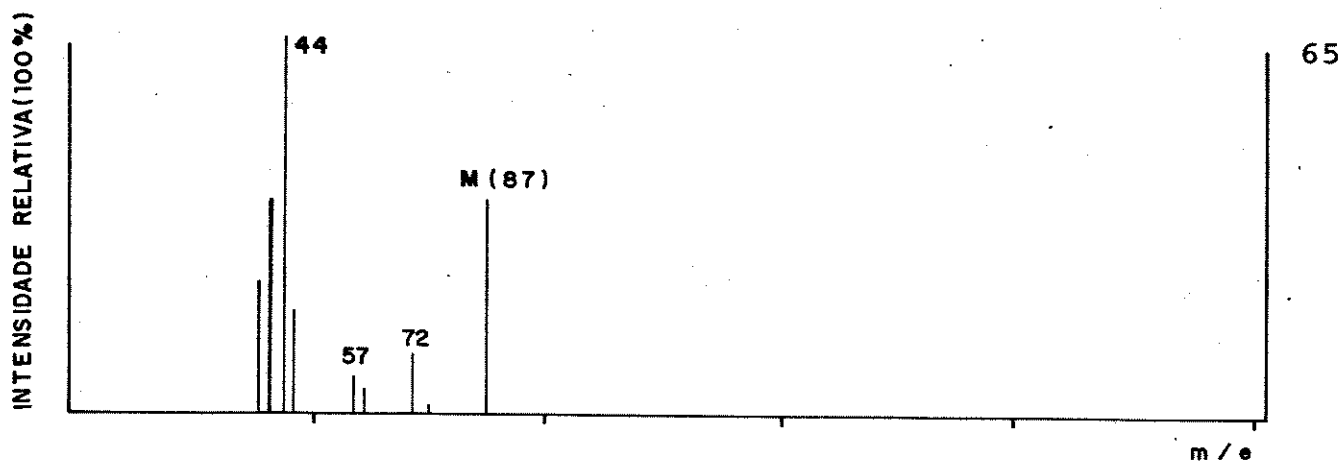


Figura 34. Espectro de massa do ligante DMA.

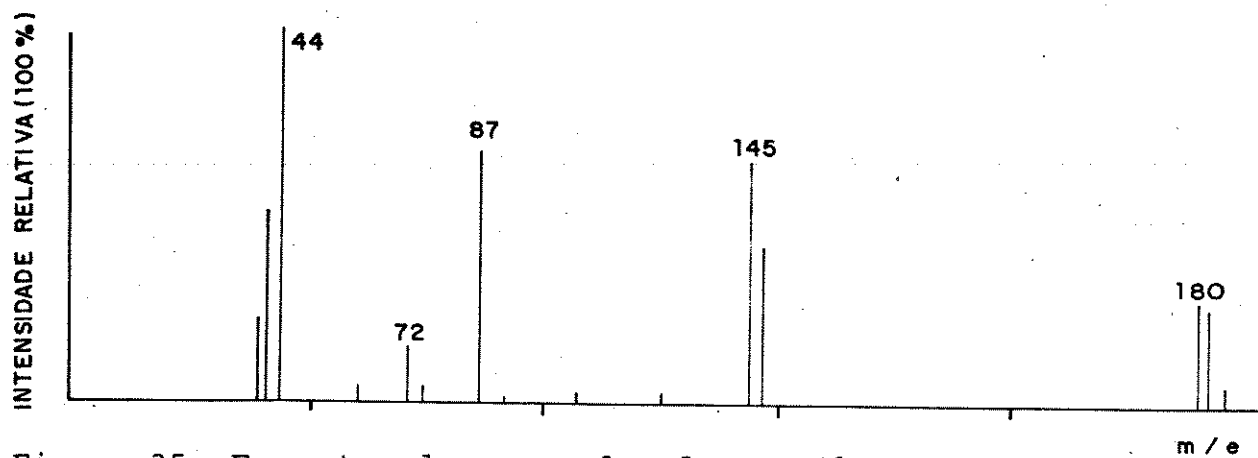


Figura 35. Espectro de massa do aduto AsCl₃.DMA.

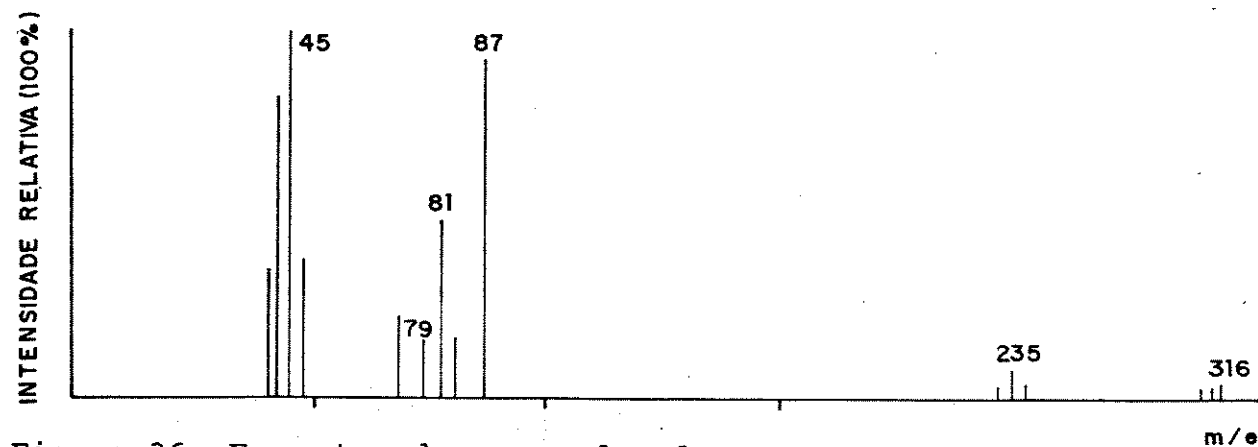


Figura 36. Espectro de massa do aduto AsBr₃.DMA.

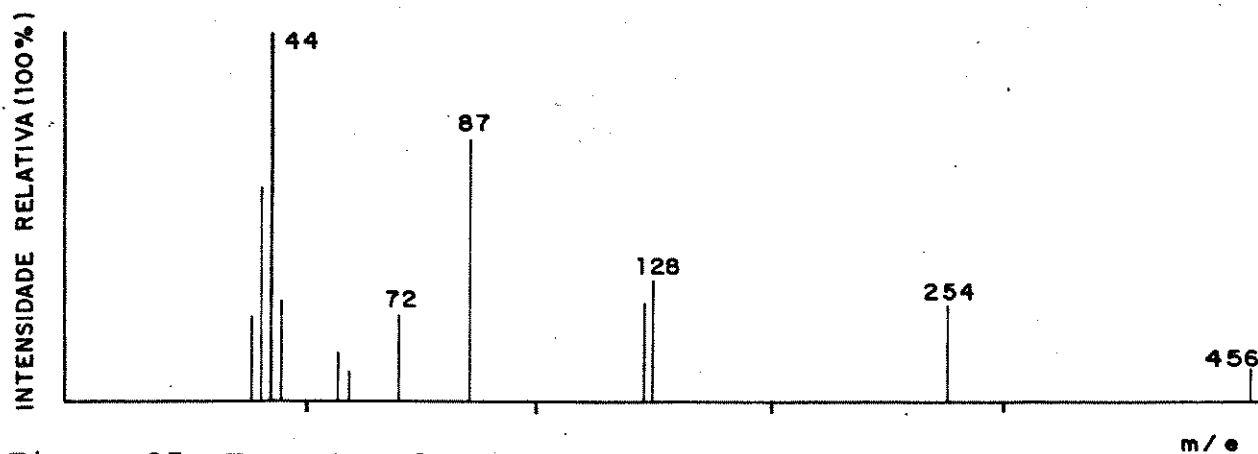


Figura 37. Espectro de massa do aduto AsI₃.DMA.

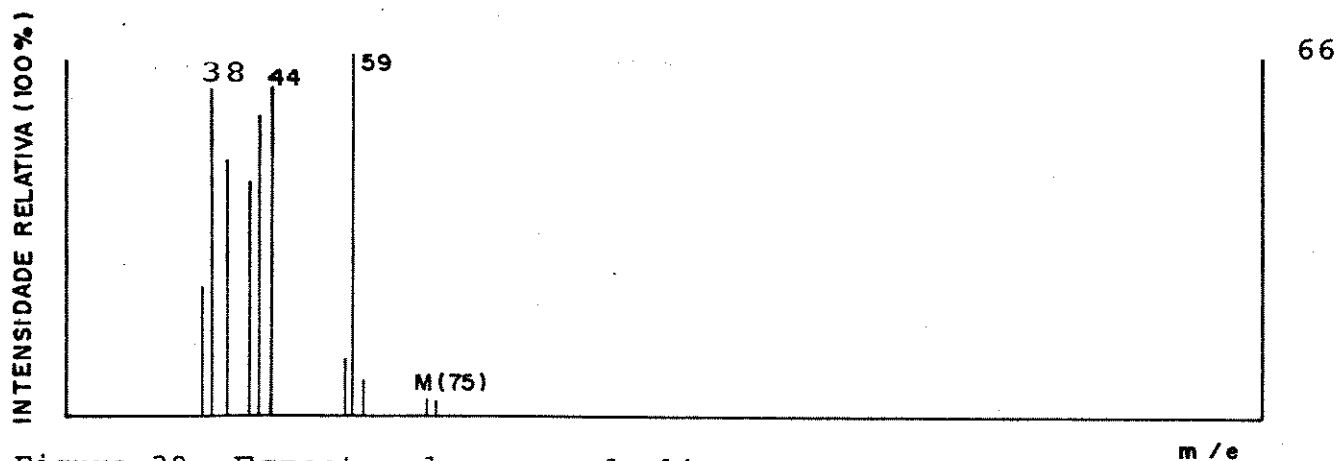


Figura 38. Espectro de massa do ligante TA.

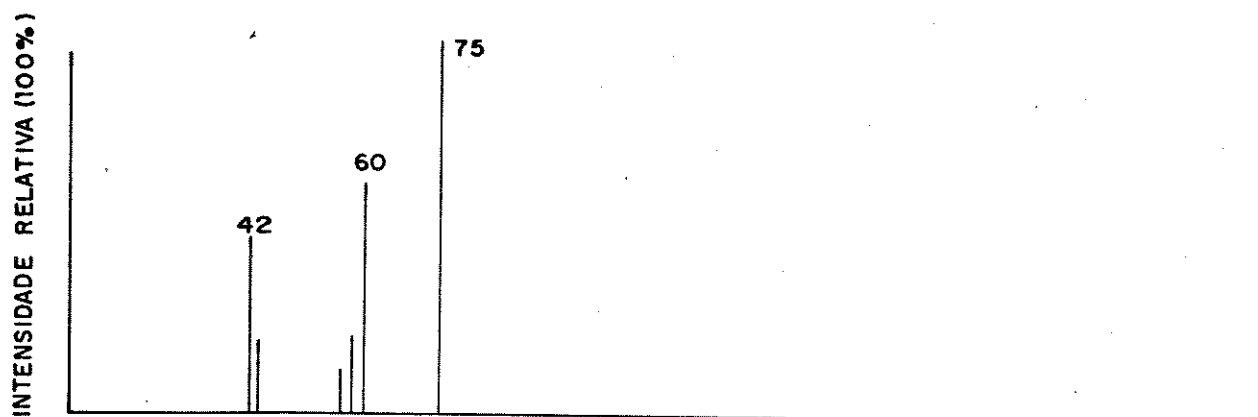


Figura 39. Espectro de massa do aduto $\text{AsCl}_3\cdot\text{TA}$.

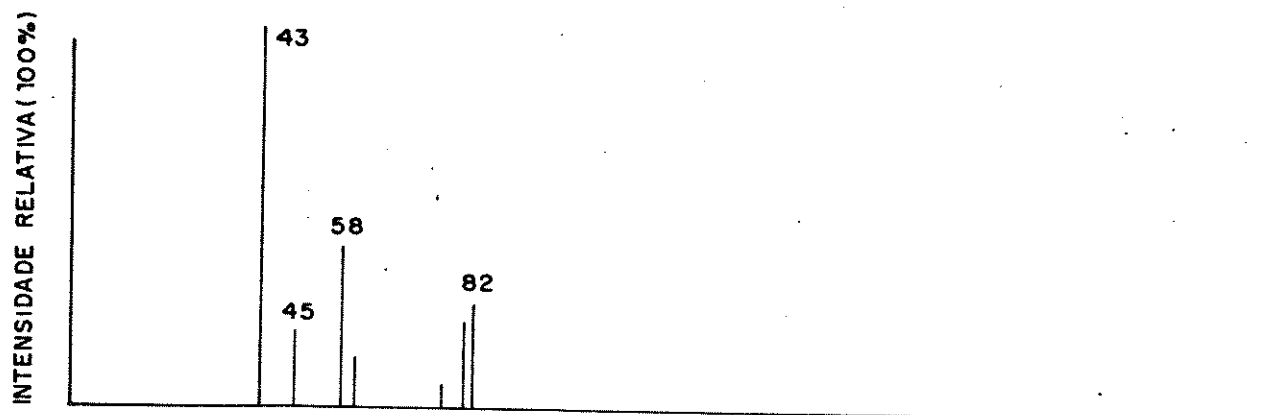


Figura 40. Espectro de massa do aduto $\text{AsBr}_3\cdot 2\text{TA}$.

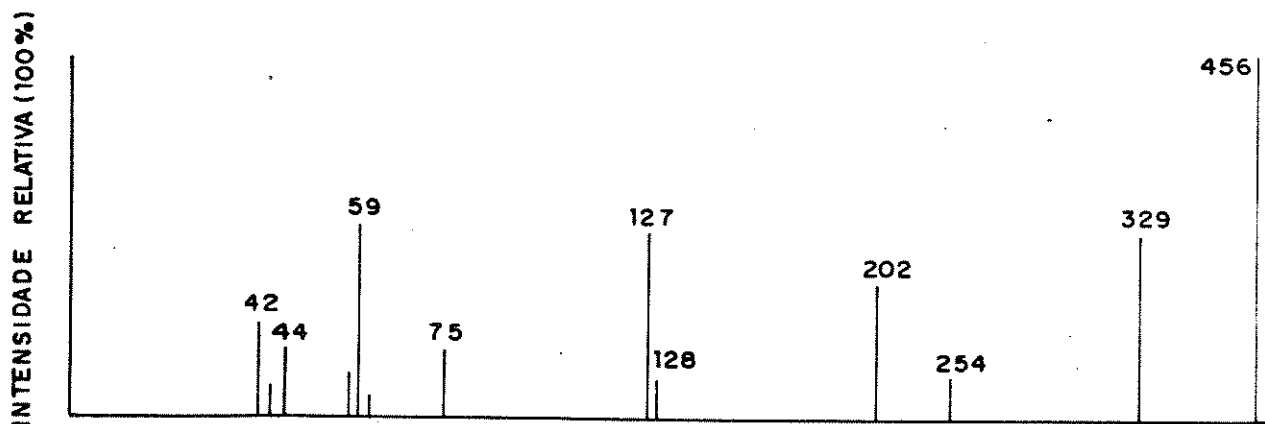
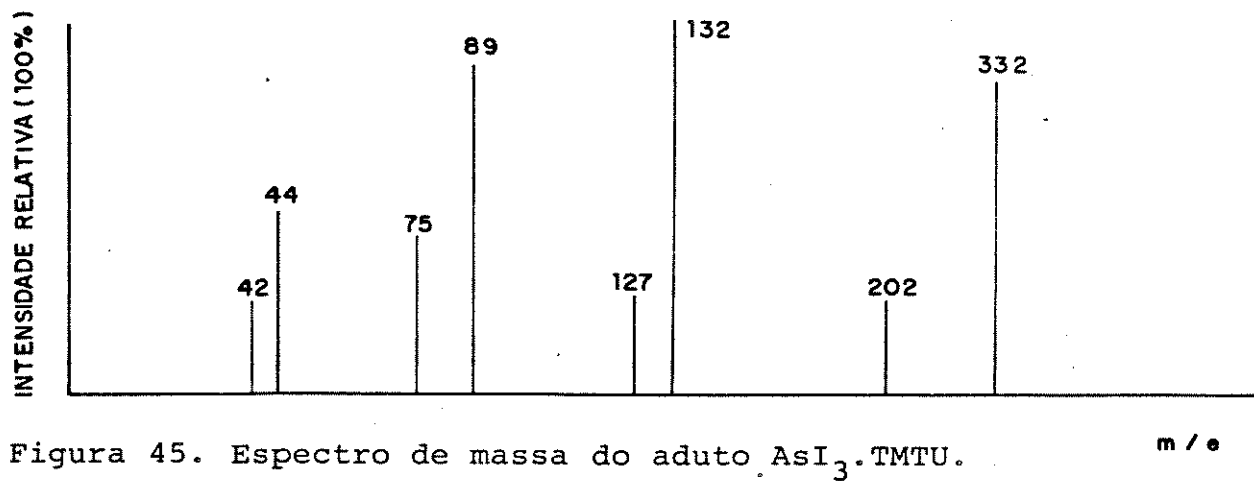
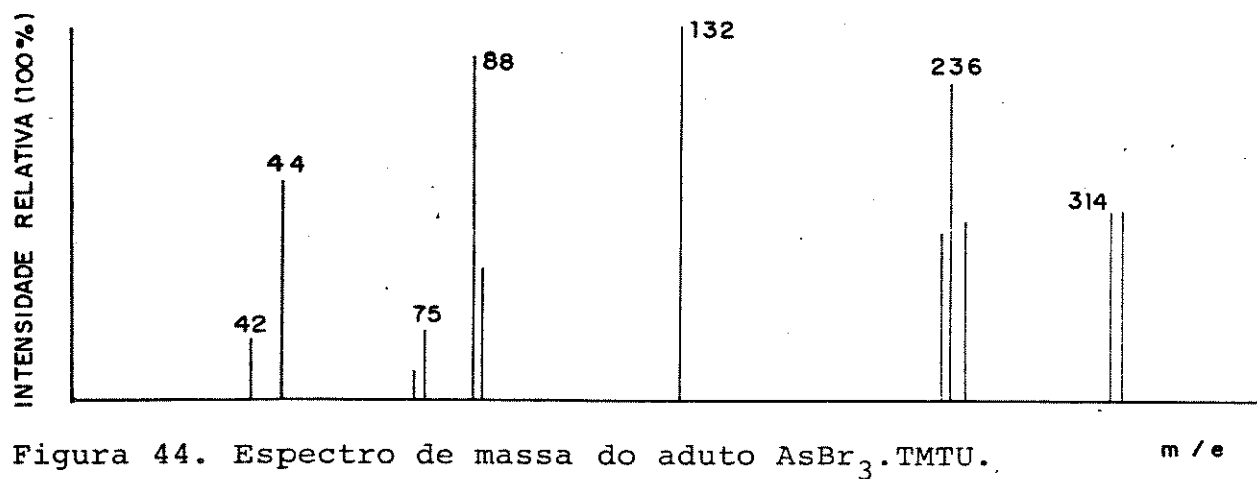
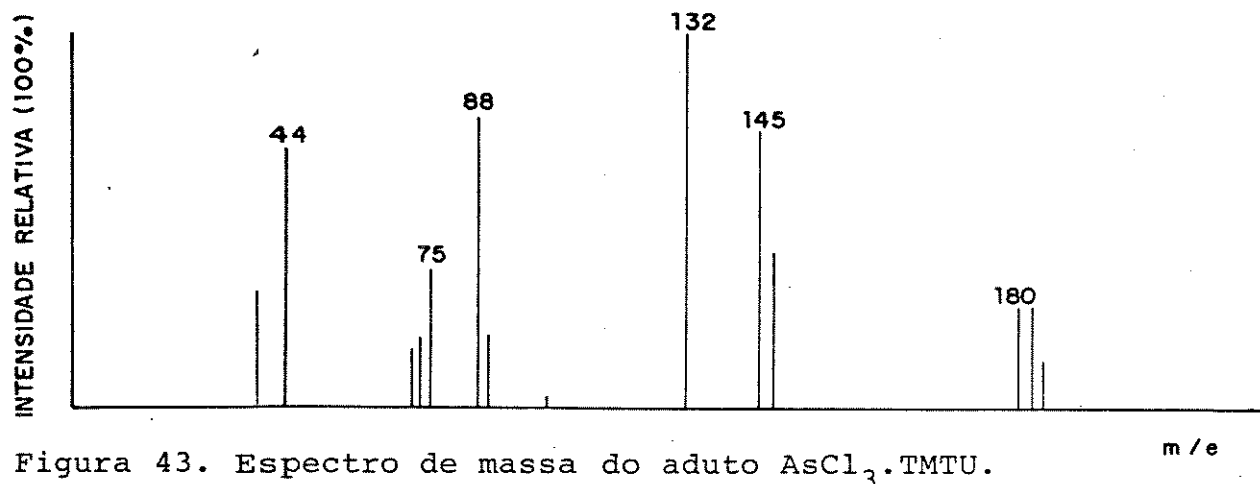
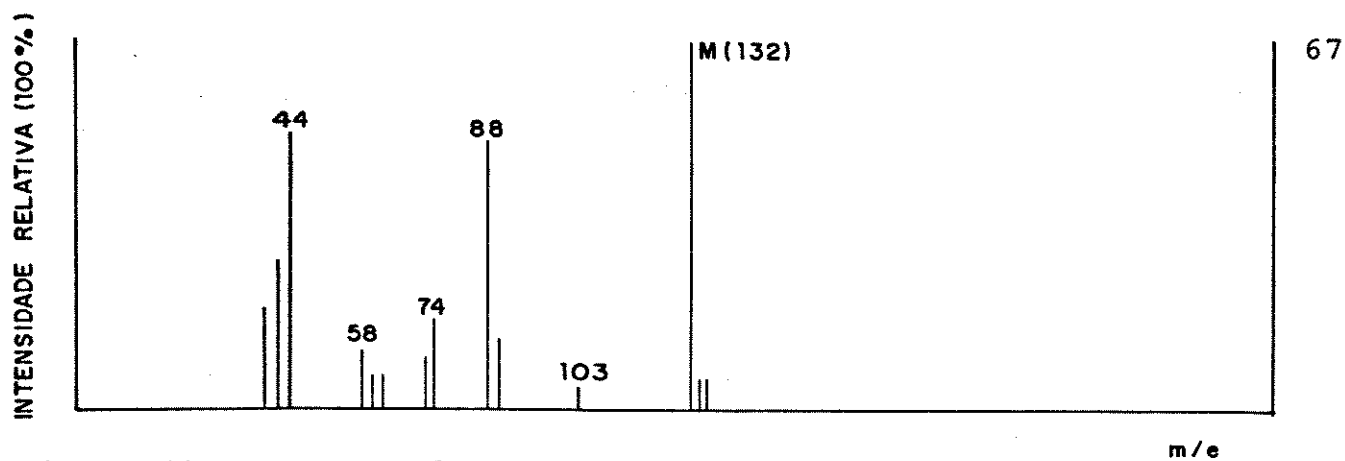


Figura 41. Espectro de massa do aduto $\text{AsI}_3\cdot\text{TA}$.



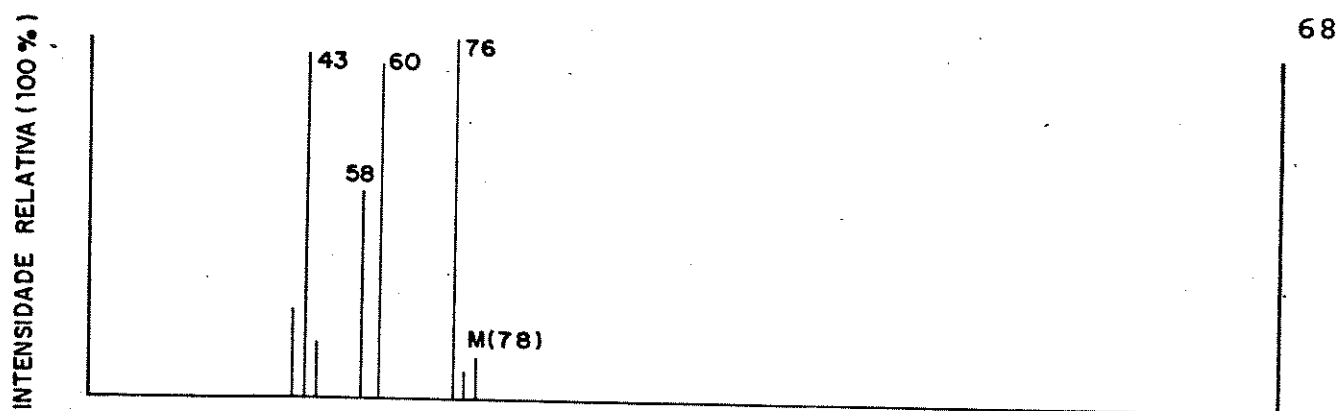


Figura 46. Espectro de massa do ligante TU.

m / e

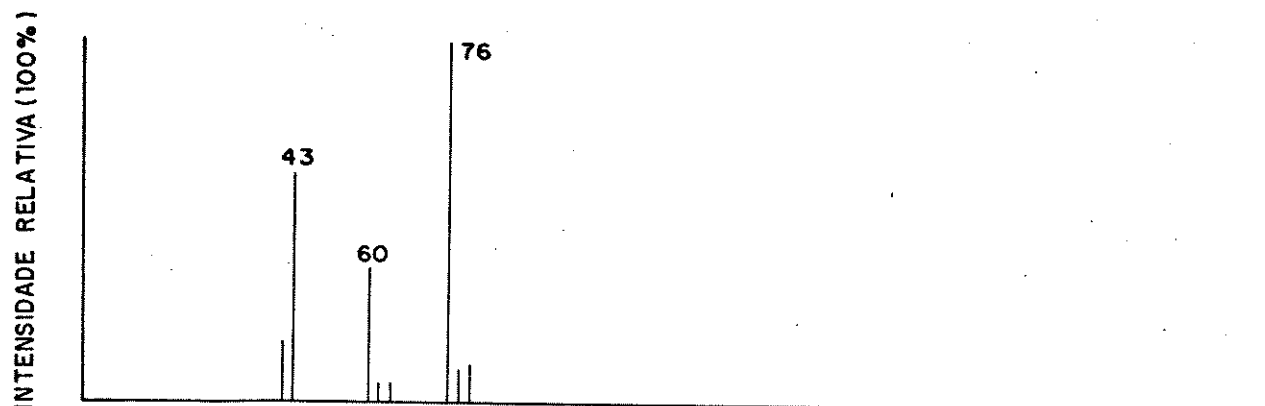


Figura 47. Espectro de massa do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}$.

m / e

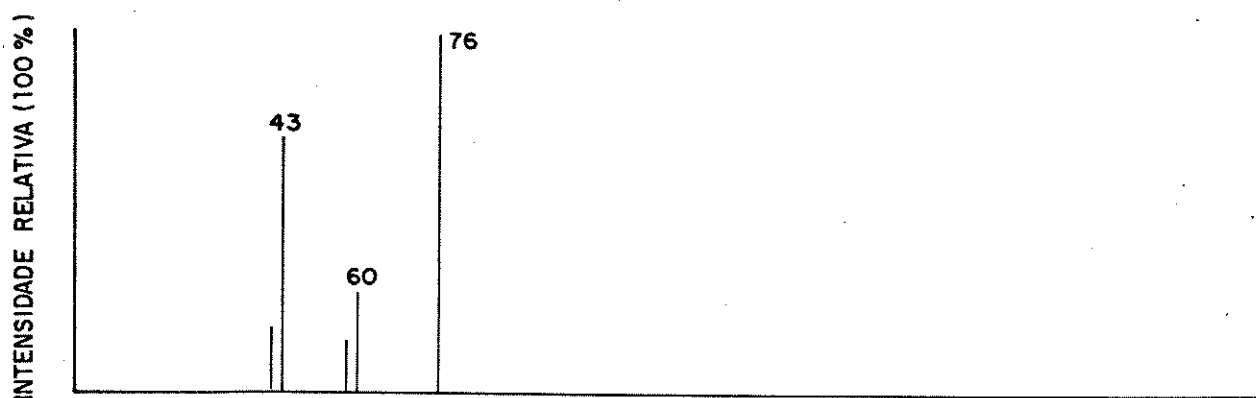


Figura 48. Espectro de massa do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$.

m / e

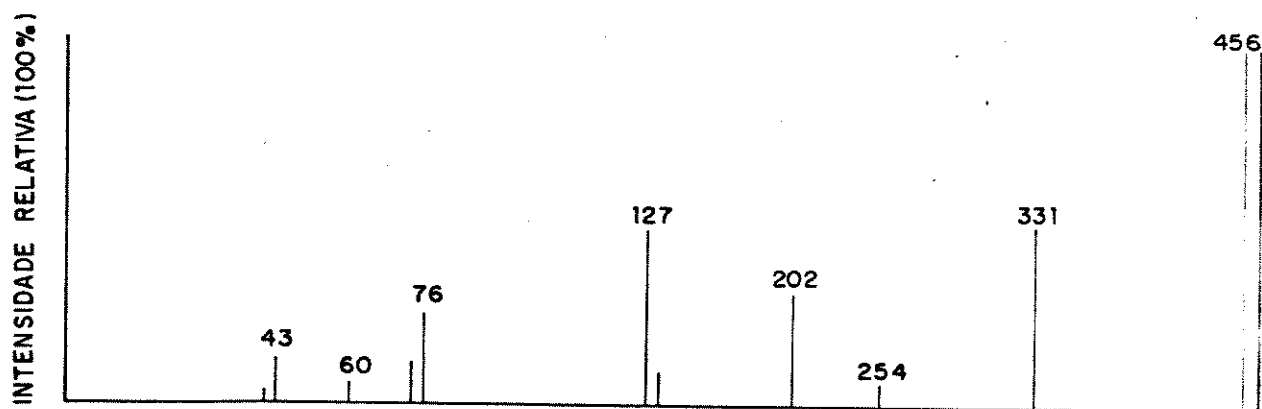


Figura 49. Espectro de massa do aduto $\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$.

m / e

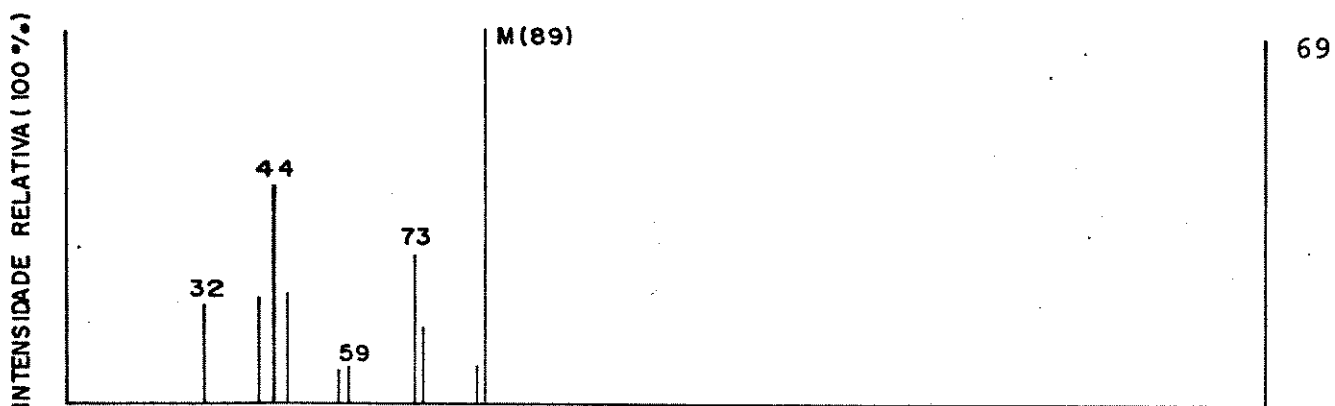


Figura 50. Espectro de massa do ligante DMTF.

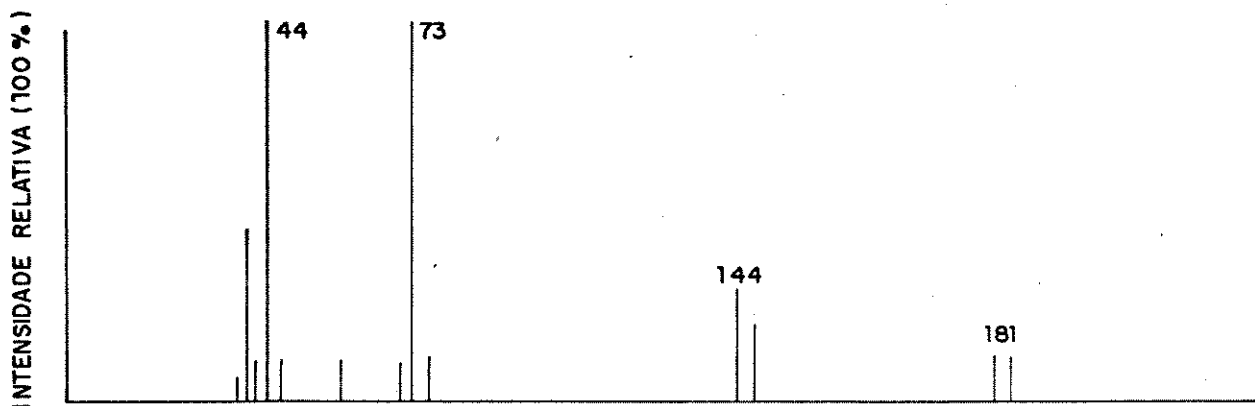


Figura 51. Espectro de massa do aduto $\text{AsCl}_3\cdot\text{DMTF}$.

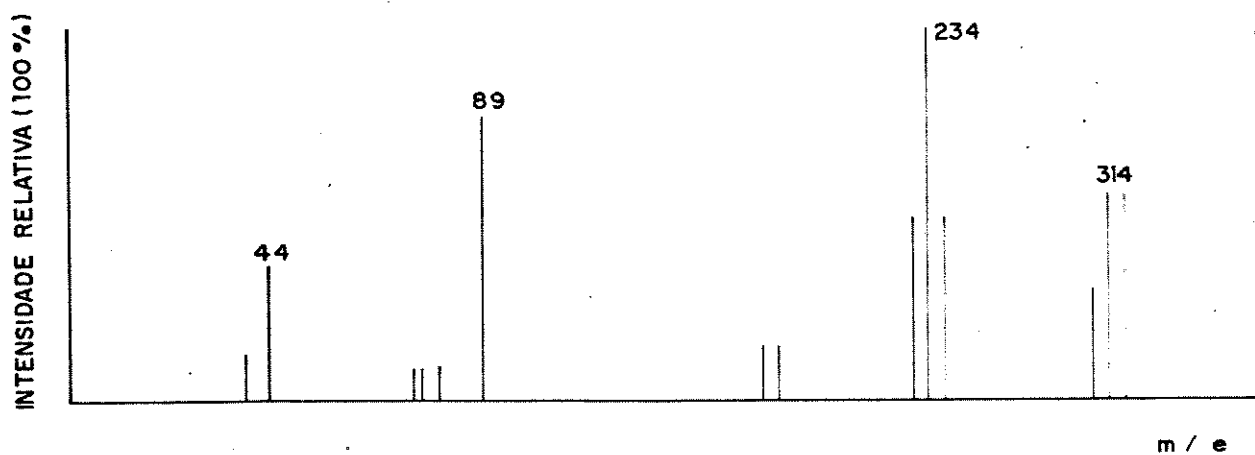


Figura 52. Espectro de massa do aduto $\text{AsBr}_3\cdot\text{DMTF}$.

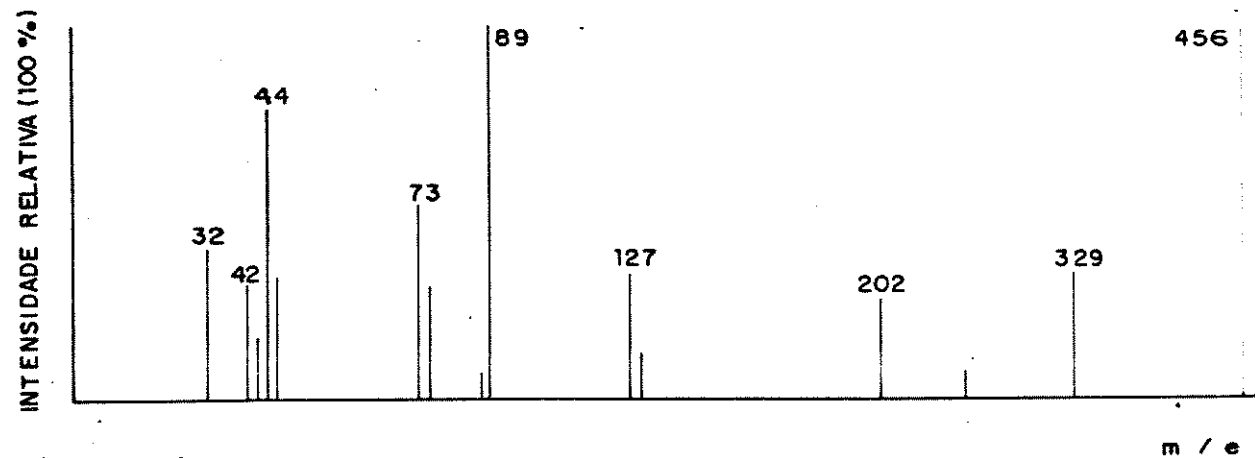


Figura 53. Espectro de massa do aduto $\text{AsI}_3\cdot\text{DMTF}$.

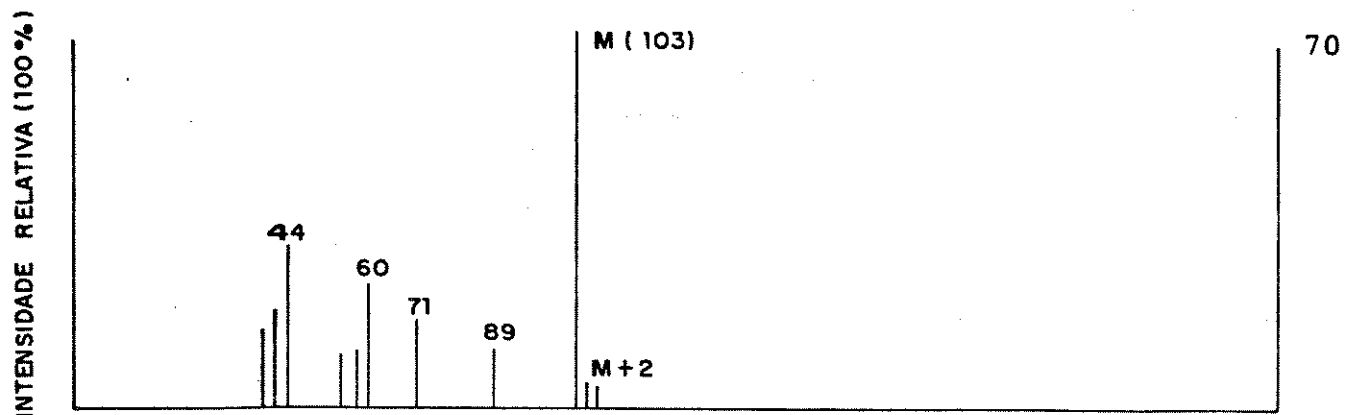


Figura 54. Espectro de massa do ligante DMTA.

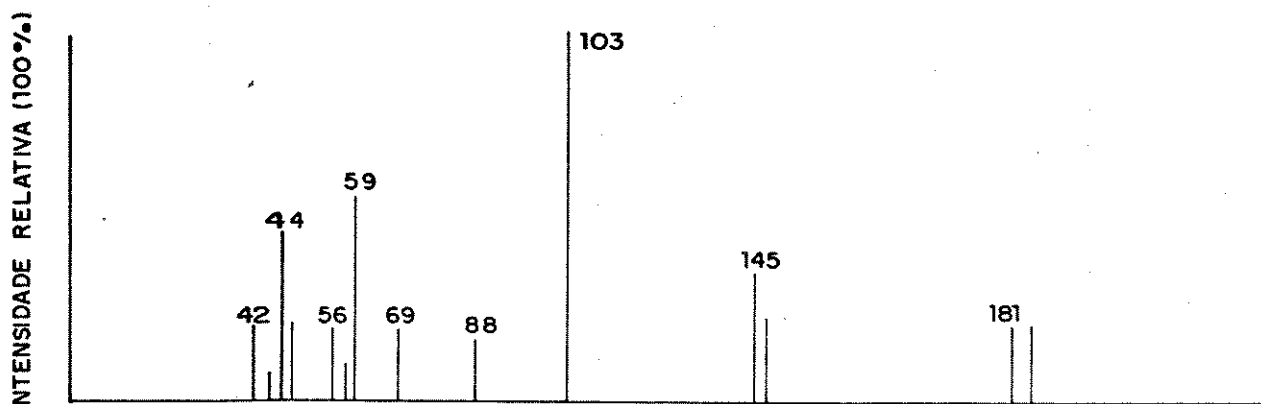


Figura 55. Espectro de massa do aduto $\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$.

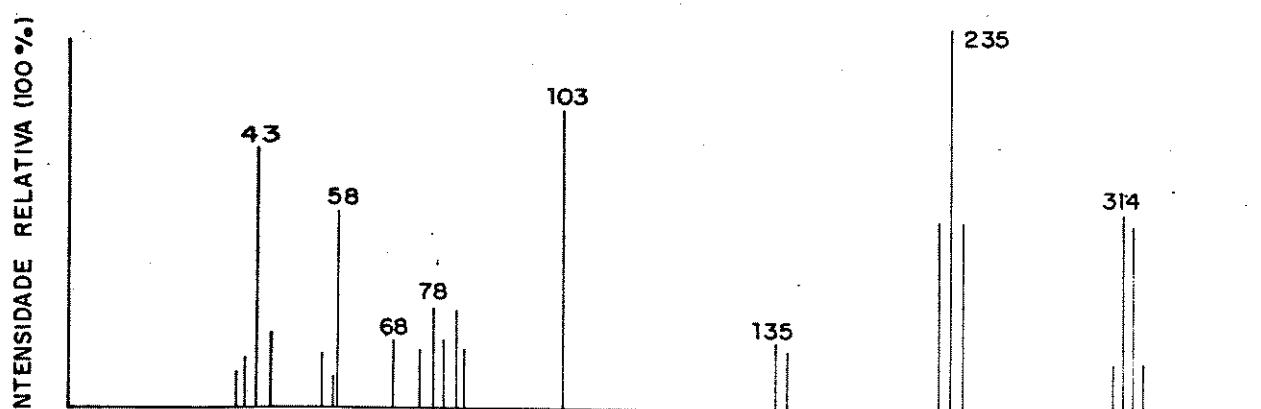


Figura 56. Espectro de massa do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$.

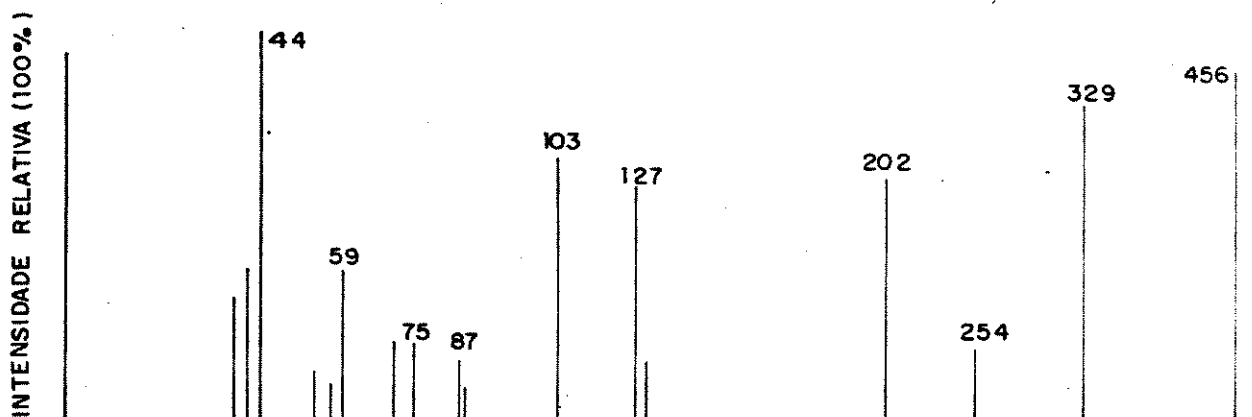


Figura 57. Espectro de massa do aduto $\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA}$.

Tabela 5. Massas e composição possível dos fragmentos dos ligantes.

nº	m/e	T=110°C	(A)	nº	m/e	T=110°C	(A)
1	59	CH ₃ CONH ₂		4	44	CH ₃ COH ou N(CH ₃) ₂ ou NH ₂ CO	
2	58	CH ₃ CONH ou CH ₂ CONH ₂		5	43	CH ₃ CO ou NC ₂ H ₅	
3	45	HN(CH ₃) ₂		6	42	CH ₂ CO ou NC ₂ H ₄	
(DMA)				(DMA)			
1	87	(CH ₃) ₂ NCOCH ₃		5	45	HN(CH ₃) ₂	
2	72	(CH ₃) ₂ NCO ou (C ₂ H ₅) ₂ N		6	44	CH ₃ COH ou N(CH ₃) ₂ ou NH ₂ CO	
3	58	CH ₃ COCH ₃ ou CH ₃ CONH ou CH ₂ COH ₂		7	43	CH ₃ CO ou NC ₂ H ₅	
4	57	CH ₃ NCO ou CH ₃ COCH ₂ ou CH ₂ COH		8	42	CH ₂ CO ou NC ₂ H ₄	
(TMTU)				(TMTU)			
1	132	(CH ₃) ₂ NCSN(CH ₃) ₂		7	60	S=C=NH ₂	
2	103	CH ₃ -CSN(CH ₃) ₂		8	59	S=C=NH	
3	89	H-CSN(CH ₃) ₂		9	58	SCN	
4	88	CSN(CH ₃) ₂		10	44	CS ou HNC ₂ H ₅ ou N(CH ₃) ₂	
5	74	CH ₃ CSNH ou CH ₃ CSCH ₃		11	43	NC ₂ H ₅	
6	73	CH ₃ CSN		12	42	C ₂ H ₄ N	
(DMTA)				(DMTA)			
1	105	M + 2		7	58	SCN	
2	104	M + 1		8	56	CS ₂	
3	103	M		9	44	H ₂ NCNH ou CS ou N(CH ₃) ₂ ou HNC ₂ H ₅	
4	89	H-CSN(CH ₃) ₂		10	43	NHCNH ou NH ₂ CN	
5	71	CH ₃ CN(CH ₃) ₂		11	42	HNCN	
6	60	S=C=NH ₂					
(DMTF)				(DMTF)			
1	89	M		5	45	HN(CH ₃) ₂	
2	88	SCN(CH ₃) ₂		6	44	N(CH ₃) ₂ =C ₂ H ₅ NH	
3	74	HSCNCH ₃		7	43	NHCNH ou NH ₂ CN	
4	73	SCNCH ₃		8	42	HNCN	
(TA)				(TA)			
1	75	M		7	43	NHCNH	
2	74	CH ₃ CSNH		8	42	HNCN	
3	60	SCNH ₂		9	38	CCN	
4	59	HSCN					
5	58	SCN					
6	44	H ₂ NCNH					
(TU)				(TU)			
1	78	M + 2		5	58	SCN	
2	77	M + 1		6	44	N(CH ₃) ₂ =C ₂ H ₅ NH	
3	76	M		7	43	NH ₂ CN ou NHCNH	
4	60	S=C=NH ₂		8	42	HNCN	

4.5.1. Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

Na química de coordenação, a espectroscopia vibracional na região de infravermelho é utilizada para colher informações que levam à determinação da estrutura dos compostos. Fornece também informações que levam à caracterização do átomo doador ligado ao ácido de Lewis. Segundo Nakamoto(106), a estrutura da uréia e da tiouréia pode ser representada pelo híbrido, produto da ressonância entre as três formas canônicas seguintes:

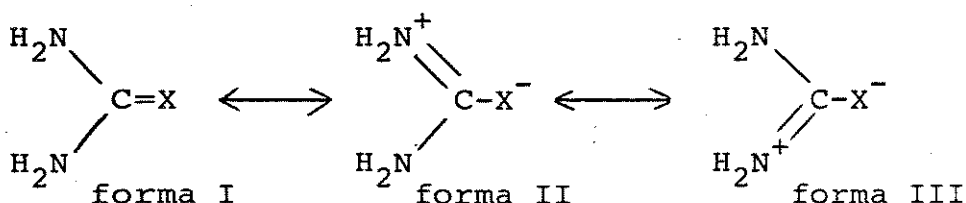


Figura 58. Ressonância de dupla ligação parcial da uréia (X=O) e da tiouréia (X=S).

As três formas contribuem por igual ao híbrido na uréia e na tiouréia não coordenadas.

Nos derivados da uréia também existiria a ressonância entre estas três formas canônicas.

Se a coordenação da uréia ou tiouréia, para constituir um aduto, dá-se pelo oxigênio, as formas II e III aumentam sua contribuição. Isto é verificado pelo abaixamento da frequência de absorção da vibração de estiramento do grupo CO ou do grupo CS (ν_{CO} ou ν_{CS}) com respeito ao ligante livre. Concomitantemente, produz-se um aumento da frequência de absorção da vibração de es-

tiramento do grupo CN (ν_{CN}) (107). A frequência de absorção da vibração de estiramento do grupo NH (ν_{NH}), permanece praticamente constante.

Por outro lado, se a coordenação se der pelo átomo de nitrogênio, a forma canônica I adquire maior importância. Consequentemente, os deslocamentos das frequências são observados em sentido contrário: aumento da frequência ν_{CO} ou ν_{CS} e abaixamento da frequência ν_{CN} , com respeito às posições no ligante livre. Observa-se também um abaixamento da frequência ν_{NH} na uréia ou tio-uréia, coordenada (108-110).

Atribuiremos as bandas de absorção na região do infravermelho observadas para os ligantes livres, por comparação com as atribuições feitas na literatura. As figuras 59-62 mostram os espectros de absorção, na região do infravermelho, do ligante TMTU (111) e dos seus respectivos adutos com trihaletos de arsênio. A tabela 6 apresenta as atribuições feitas para as principais bandas observadas na série de adutos sintetizados e em seus respectivos ligantes livres. Verifica-se que o aumento da frequência ν_{CN} no aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$ com respeito ao TMTU livre, foi a mais acentuada em relação aos outros adutos. O abaixamento da frequência ν_{CS} não foi tão acentuado. Isto explica-se devido à existência provável de pontes de hidrogênio no ligante livre.

O ligante DMTA livre apresenta duas bandas de absorção atribuídas a ν_{CS} em 870 e 656 cm^{-1} (19). No adutos de DMTA ν_{CS} é deslocada para menores frequências e ν_{CN} é deslocada para maiores frequências, com respeito às frequências observadas no ligante livre.

Na DMTF livre observa-se bandas de absorção nas frequên-

cias 1545 a 968 cm^{-1} atribuídas à ν_{CN} e ν_{CS} (14,32). Nos adutos obtidos com este ligante, a frequência ν_{CS} sofre deslocamento para regiões menores e a frequência ν_{CN} desloca-se para regiões de maior frequência, quando comparadas com o ligante livre. Comparativamente com os demais adutos, o abaixamento de ν_{CS} é o maior observado entre todos os compostos.

B.H. Loo et alli (14,16,112) e A. Yamagushi (113) mostram que a coordenação de TA e TU com metais como Cu^{2+} e Ag^{+1} , dá-se através do átomo de enxofre e não pelo átomo de nitrogênio. Isto é verificado pelo abaixamento da frequência ν_{CS} e aumento da frequência ν_{CN} em relação aos ligantes livres.

Nos adutos de TA observa-se deslocamentos de ν_{CS} para regiões de menor frequência, quando comparados com a frequência de ν_{CS} no ligante livre. Porém, ν_{CN} permanece praticamente inalterado. Nos adutos de TU, ν_{CS} desloca-se para frequências menores e ν_{CN} para frequências maiores, quando comparadas com suas posições no ligante livre (113,114,115).

Durgaprasand et alli (20,116) e C. Airoidi (117) atribuíram as bandas de absorção na região do infravermelho ao ligante DMA. ν_{CO} é observado em 1645 cm^{-1} . Nos adutos de AsX_3 com DMA a banda atribuída a ν_{CO} é observada em frequências menores. ν_{CN} aparece no ligante livre a 1495 cm^{-1} . No aduto esta banda aparece em frequências maiores.

Na acetamida livre, ν_{CO} foi observada em 1680 cm^{-1} e ν_{CN} a 1598 cm^{-1} . Paul et alli (30) estudaram vários compostos de coordenação deste ligante com Ni(II) , Sn(IV) , Ti(IV) e Cu(II) . Estes autores observaram o abaixamento da frequência ν_{CO} e a elevação da frequência ν_{CN} , quando comparadas com as posições no ligante livre.

Nos adutos por nós estudados, observamos a mesma tendência. Somente no composto AsCl_3 . A não foi possível observar a frequência ν_{CN} .

A análise dos espectros na região de infravermelho dos adutos de trihaletos de arsênio com amidas e tioamidas mostram que, a coordenação dos ligantes leva à diminuição da frequência ν_{CO} ou ν_{CS} e ao aumento da frequência ν_{CN} em relação as suas posições nos ligantes livres. Conclui-se que a coordenação do trihaletos de arsênio deu-se através do átomo de enxofre para as tioamidas e através do átomo de oxigênio para as amidas. Este resultado coincide plenamente com os obtidos para adutos formados entre sais de metais de transição e ligantes similares (32,110,118).

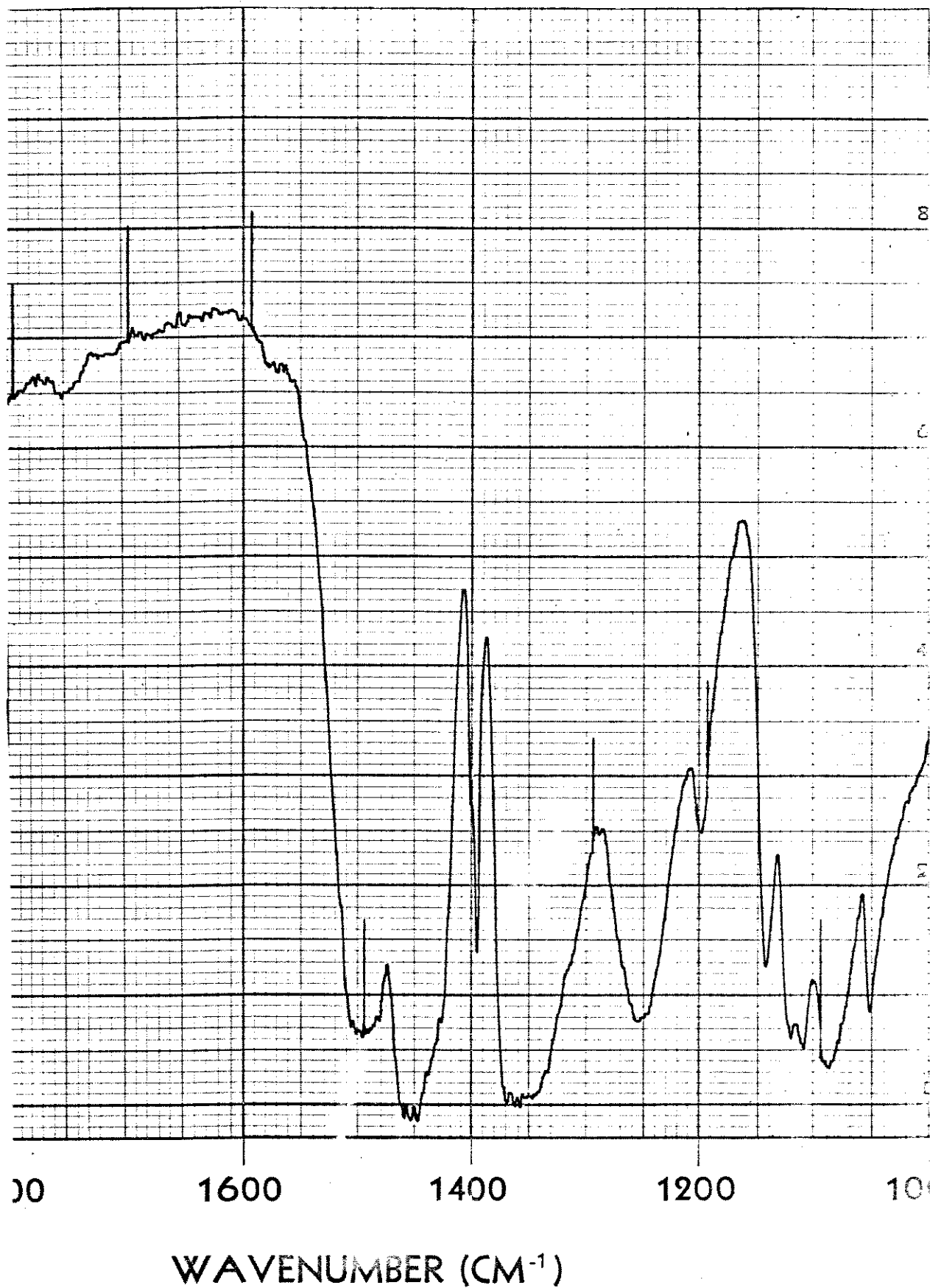


Figura 59. Espectro infravermelho do ligante TMTU.



Figura 60. Espectro infravermelho do aduto $\text{AsCl}_3\cdot\text{TMTU}$.

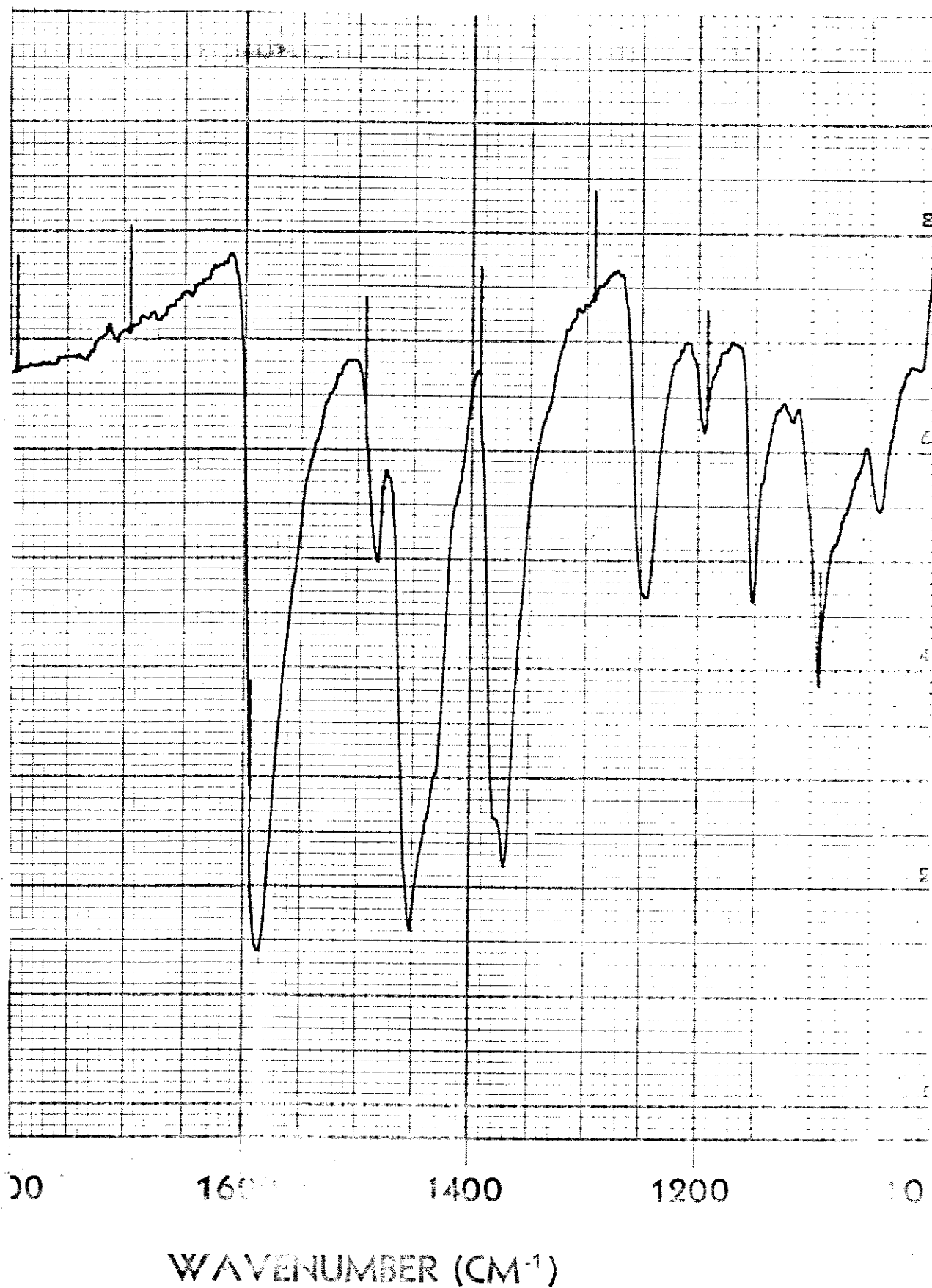


Figura 61. Espectro infravermelho do aduto $\text{AsBr}_3\cdot\text{TMTU}$.

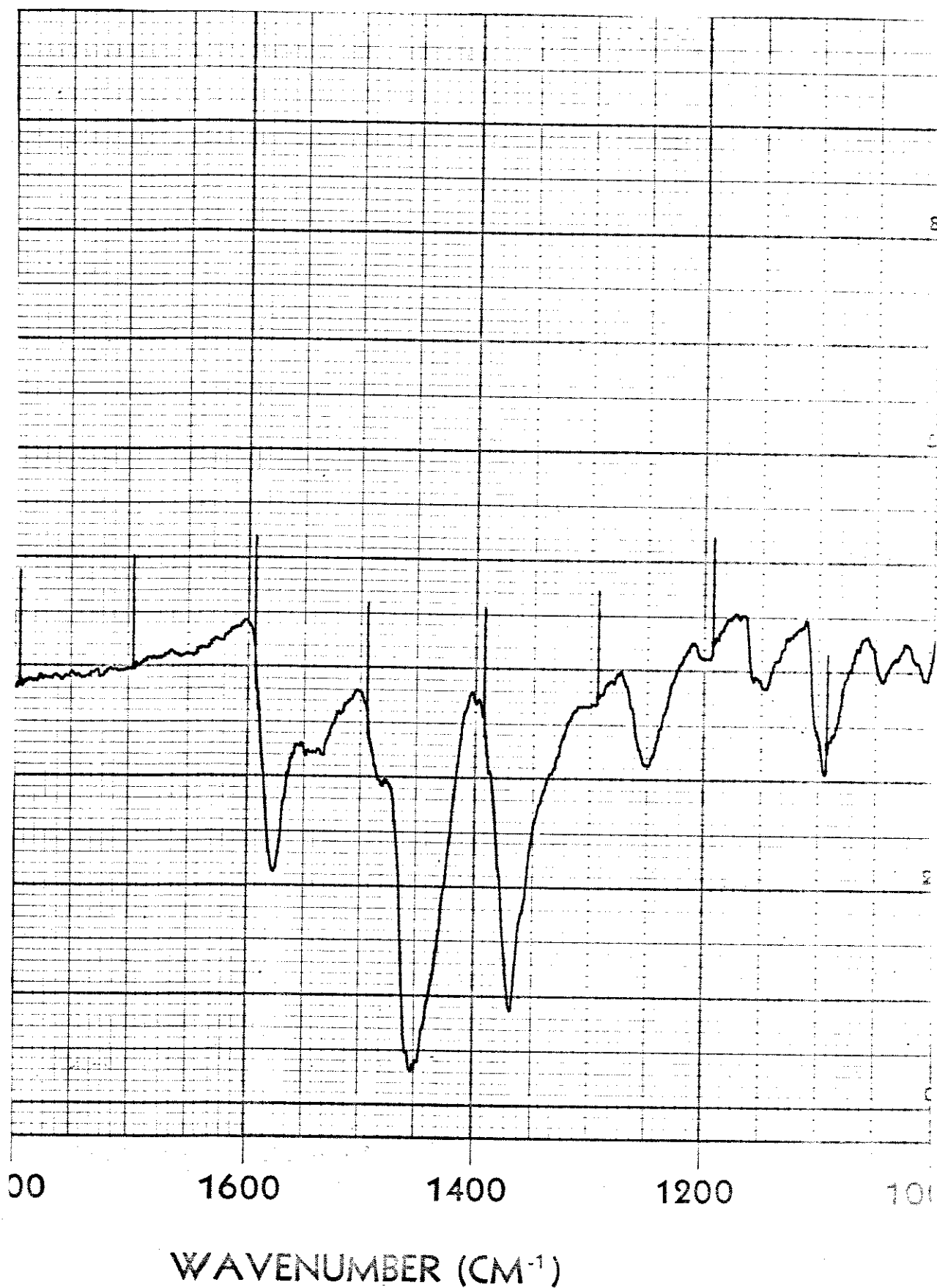


Figura 62. Espectro infravermelho do aduto $\text{AsI}_3\cdot\text{TMTU}$.

Tabela 6. Algumas frequências observadas e atribuições feitas nos espectros IV dos ligantes livre e adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$ (cm^{-1})

	ν_{CN}	ν_{CS} ou ν_{CO}	ref.	$\Delta\nu_{\text{CN}}$	$\Delta\nu_{\text{CS}}$
TMTU	1504 f	1126	111		
	1503 f		22		
		1055	34		
	1500 f	1115 f			
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$	1595 f	1105 m		95	-10
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$	1590 mf	1100 f		90	-15
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU}$	1582 f	1101 m		82	-14
DMTA	1540 mf	870 f	19		
		656 f			
	1542 l	864 f			
		655 f			
$\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$	1585 f, l	861 f		43	- 3
		651 f			- 4
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$	1598 l	840 m		56	-24
		635 m			-20
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA}$	1567 f	842 o		25	-22
		643 f			-12
DMTF	1560 mf	975 mf	14		
	1545 f, l	970 f	32		
	1545 f, o	968 f			
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}$	1570 f	918 f		25	-50
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF}$	1590 f, l	900 f		45	-68
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF}$	1590 mf	910 f		45	-58
TA	1393 f	718 f	21		
	1393 f	720 f	112		
	1393 f	716 mf	42		
	1398 o	720 _d			
		709 _d			
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$	1398 o	708 f			-12
	1391 o				
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$	1398 f	708 f			-12
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TA}$	1390 fr	718			- 2
TU	1470 f	728 f	115		
	1413 f				
	1417 f	730 f	10		
		732 f	33		
	1465 f	733 f			
	1410 m				
$\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}$	1465 mf	726 f			- 7
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$	1465 f	728 f			- 5
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$	1463 mf	723 m		2	-10
	1405 m			5	
DMA	1495 m	1645 mf	117		
	1495 m	1650 mf			
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$	1535 fr	1620 f, l		40	-30
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$	1546 fr	1610 f, l		51	-40
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMA}$	1538 fr	1590 f, l		43	-60
A	1629 f	1684 f	30		
		1680 mf			
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$		1675 f			- 5
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$	1600 fr	1670 f		2	-10
$\text{AsI}_3 \cdot \text{A}$	1615 o	1655 f, l		17	-25

f - forte; mf - muito forte; fr - fraco; l - largo; o - ombro;
d - duplete

4.5.2. Espectroscopia Infravermelho à Baixa Frequência

As tabelas 7 e 8 apresentam as frequências e atribuições das bandas de absorção observadas no espectro infravermelho, à baixa frequência, dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot \text{L}$. Para estes adutos são possíveis duas estruturas, ambas bipirâmides trigonais (119).



Figura 63. Isômeros possíveis do sistema $\text{AsX}_3 \cdot \text{L}$

Na estrutura (a), o ligante coordena-se axialmente. Na estrutura (b), a coordenação do ligante é feita no plano equatorial da bipirâmide. A opção por uma ou outra estrutura depende da eletronegatividade dos substituintes: o mais eletronegativo prefere a ligação axial (120).

A estrutura cristalina determinada para o aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{NMe}$ (121,122) mostra que as moléculas apresentam a estrutura (a). Já o aduto $\text{AsCl}_3 \cdot \text{dmit}$ apresenta a estrutura (b) (59).

As atribuições das frequências observadas para a série de adutos sintetizada foi feita, comparando-se os espectros infravermelho à baixa frequência dos adutos e ligantes, conjuntamente com dados apresentados na literatura (123).

Pelas atribuições feitas notamos que as estruturas pro-

váveis para os adutos nos quais o átomo doador é o átomo de enxofre, é a estrutura (b). Já para aqueles adutos nos quais o átomo doador é o átomo de oxigênio, a estrutura provável é a estrutura (a).

Infelizmente não são observadas as bandas devidas às vibrações de tensão assimétrica (ν_{as}) e simétrica (ν_s) do grupo As-X ($\nu_{as}(X_{ax}-As-X_{ax})$ e $\nu_s(X_{ax}-As-X_{ax})$) para a estrutura (b), dos adutos $AsBr_3.L$. Isto porque ocorrem abaixo de 200 cm^{-1} (59).

Para os adutos $AsI_3.L$, as vibrações devidas à tensão e à deformação também ocorrem abaixo de 200 cm^{-1} .

A estrutura (a), comparativamente com a estrutura (b), apresenta a vibração de tensão $\nu_{(As-X_{ax})}$ em frequências menores que a observada para $\nu_{(As-X_{eq})}$. São as vibrações de tensão assimétrica $\nu_{as}(X_{eq}-As-X_{eq})$ e tensão simétrica $\nu_s(X_{eq}-As-X_{eq})$ em frequências maiores que as correspondentes $\nu_{as}(X_{ax}-As-X_{ax})$ e $\nu_s(X_{ax}-As-X_{ax})$ da estrutura (b).

As figuras 64 e 65 mostram os espectros infravermelho à baixa frequência do ligante TMTU e do aduto $AsBr_3.TMTU$.

Tabela 7. Frequências observadas e atribuições feitas para os espectros infravermelho à baixa frequência (cm^{-1}) dos adutos $\text{AsCl}_3\cdot\text{L}$.

Atribuição	$\text{AsCl}_3\cdot\text{DMTF}$	$\text{AsCl}_3\cdot\text{TA}$	$\text{AsCl}_3\cdot\text{TMTU}$	$\text{AsCl}_3\cdot\text{A}$	$\text{AsCl}_3\cdot\text{DMA}$
$\nu(\text{L})$		475 s	483 m	518 s	
$\nu(\text{L})$		468 s	450 m	465 s	470 s
$\nu(\text{L})$		450 o			
$\nu(\text{L})$	398 m	427 w, 415 w	388 s		393 m
	380 s	375 m, l			369 m
$\nu(\text{L})$	358 s	350 s			345 m
				355 w	
$\nu(\text{As-Cl}_{\text{eq}})$	335 s	335 m	342 s	340 w	
				330 w	
$\nu(\text{L})$			327 s		325 m
				320 w	318 m
$\nu_{\text{a}}(\text{X}_{\text{eq}}-\text{As}-\text{X}_{\text{eq}})$				310 w	310 w
$\nu_{\text{s}}(\text{X}_{\text{eq}}-\text{As}-\text{X}_{\text{eq}})$				292 w	290 m
$\nu(\text{L})$	292 s				
$\nu(\text{L})$	285 s				280 m
	270 m				
	260 w				
$\nu(\text{L})$				260 m	
$\nu_{\text{as}}(\text{X}_{\text{ax}}-\text{As}-\text{X}_{\text{ax}})$	248 m	250 m	245 s		
$\nu_{\text{s}}(\text{X}_{\text{ax}}-\text{As}-\text{X}_{\text{ax}})$	228 m	230 s	233 w		
$\nu(\text{As-Cl}_{\text{ax}})$				220 s	222 m
$\nu(\text{L})$	210 m				

$\nu(\text{L})$ = vibração de tensão do ligante

$\nu(\text{As-Cl}_{\text{eq}})$, $\nu_{\text{a}}(\text{X}_{\text{eq}}-\text{As}-\text{X}_{\text{eq}})$, $\nu_{\text{s}}(\text{X}_{\text{eq}}-\text{As}-\text{X}_{\text{eq}})$, $\nu_{\text{a}}(\text{X}_{\text{ax}}-\text{As}-\text{X}_{\text{ax}})$,
 $\nu_{\text{s}}(\text{X}_{\text{ax}}-\text{As}-\text{X}_{\text{ax}})$ e $\nu(\text{As-Cl}_{\text{ax}})$ = ver texto

m = intensidade média, w = intensidade fraca; s = intensidade forte

Tabela 8. Frequências observadas e atribuições feitas para o espectro infravermelho à baixa frequência (cm^{-1}) dos adutos $\text{AsBr}_3 \cdot \text{L}$.

Atribuição	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF}$	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$
$\nu(\text{L})$				510 s	
$\nu(\text{L})$	502 s				
$\nu(\text{L})$	475 m	470 s	473 m 450 m	480 m	470 s
$\nu(\text{L})$	405 m	393 m	383 m	392 m	
$\nu(\text{L})$	340 m	358 m			368 m
				328 m	
$\nu(\text{L})$		300 w	320 m 278 w		328 m 303 m 289 w 280 s
$\nu(\text{L})$		280 m	277 s	260 m	270 w
$\nu(\text{As-Br}_{\text{eq}})$	248 s	230 s	240 s		
$\nu(\text{L})$	228 s		230 s		230 s
$\nu(\text{L})$	210 s	212 s	210 m		

$\nu(\text{L})$ = vibração de estiramento do ligante

$\nu(\text{As-Br}_{\text{eq}})$ = ver texto

m = intensidade média; s) intensidade forte; W = intensidade fraca

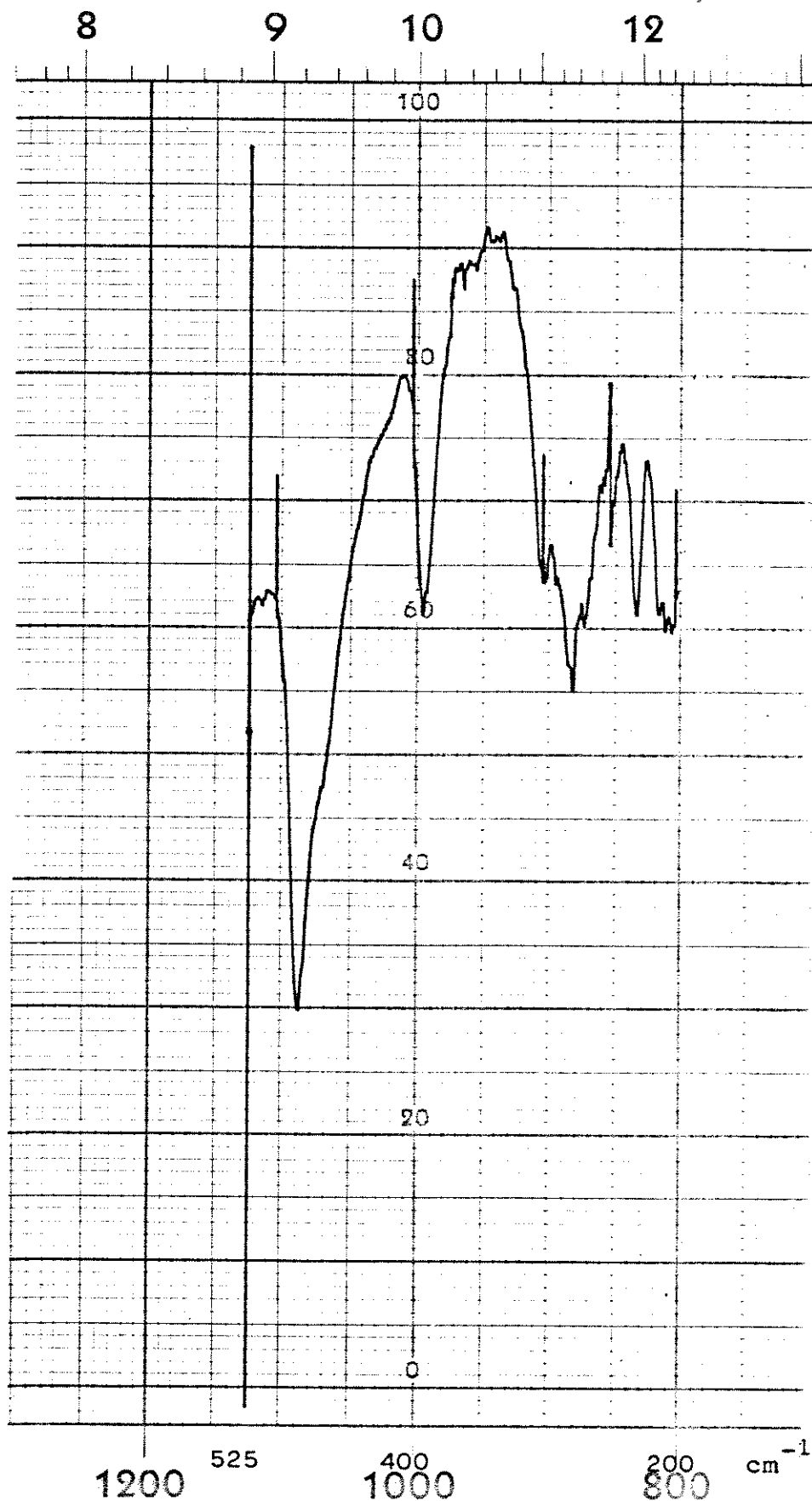


Figura 64. Espectro infravermelho à baixa frequência do ligante TMTU.

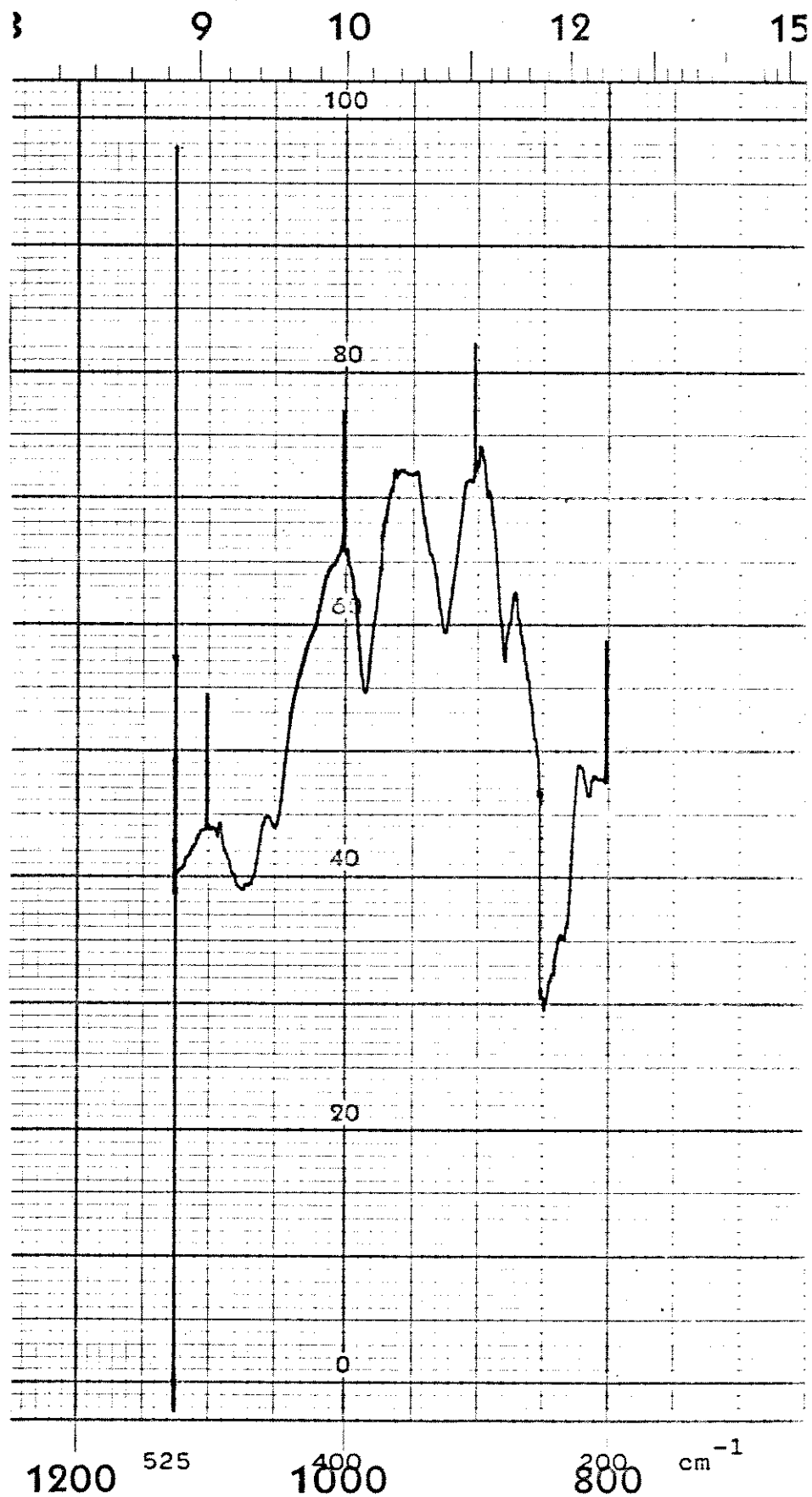


Figura 65. Espectro infravermelho à baixa frequência do aduto $\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$.

4.6. TERMOQUÍMICA DOS ADUTOS

4.6.1. Observações Gerais

A variação de entalpia padrão de dissolução ($\Delta_1 H^\ominus$) é definida como a variação na entalpia produzida pela dissolução de um soluto num dado solvente, nas condições padrão de pressão e temperatura (101,325 kPa e 298,15 K). O índice ($\ominus$) define a função termodinâmica padrão. As variações de entalpia padrão de dissolução de adutos, trialeto de arsênio e ligantes, encontram-se na tabela 9 e no apêndice A. Nesta tabela apresentam-se as variações de entalpia padrão de dissolução dos trialeto de arsênio ($\Delta_1 H^\ominus$) nos solventes calorimétricos apropriados; as variações de entalpia padrão de dissolução dos trialeto de arsênio nas soluções dos ligantes ($\Delta_2 H^\ominus$); as variações de entalpia padrão de dissolução dos adutos nos solventes calorimétricos apropriados ($\Delta_3 H^\ominus$ ou $\Delta_6 H^\ominus$); as variações de entalpia padrão de dissolução dos ligantes nos solventes calorimétricos apropriados ($\Delta_4 H^\ominus$) e as variações de entalpia padrão de dissolução dos trialeto de arsênio na solução dos ligantes ($\Delta_5 H^\ominus$). Em geral os processos de dissolução dos adutos são exotérmicos, com exceção de $\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$ que é endotérmico.

As variações de entalpia padrão de dissolução dos trialeto de arsênio nos solventes calorimétricos apropriados ($\Delta_1 H^\ominus$) ou em solução de ligante ($\Delta_5 H^\ominus$) são mais exotérmicos que as variações de entalpia padrão de dissolução dos adutos nos solventes calorimétricos apropriados ($\Delta_3 H^\ominus$ ou $\Delta_6 H^\ominus$). Isto é devido à diferença entre as entalpias de solvatação dos trialeto de arsênio e as entalpias de solvatação dos adutos.

Observa-se também que as variações da entalpia padrão de dissolução dos ligantes (processos endotérmicos), tem valores pequenos em relação aos valores da entalpia padrão de dissolução dos trihaletos de arsênio ou adutos (processos exotérmicos).

Tabela 9. Variação de entalpia padrão de dissolução obtidas por calorimetria de solução

Equações		$\Delta_i H^\ominus$ (kJ/mol)
$\text{AsCl}_3(1) + \text{sol}(25\% \text{ EA em H}_2\text{O})$;	$\Delta_1 H^\ominus$	$-250,47 \pm 0,46$
$\text{TMTU}(s) + \text{sol}(\text{AsCl}_3)$;	$\Delta_2 H^\ominus$	$14,30 \pm 0,21$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}(s) + \text{sol}(25\% \text{ EA em H}_2\text{O})$;	$\Delta_3 H^\ominus$	$-189,01 \pm 0,04$
$1,5\text{DMTA}(s) + \text{sol}(25\% \text{ EA em EtOH})$;	$\Delta_4 H^\ominus$	$40,65 \pm 0,25$
$\text{AsCl}_3(1) + \text{sol}(\text{DMTA})$;	$\Delta_5 H^\ominus$	$-288,69 \pm 0,16$
$\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}(s) + \text{sol}(25\% \text{ EA em EtOH})$;	$\Delta_6 H^\ominus$	$-197,56 \pm 0,01$
$\text{AsCl}_3(1) + \text{sol}(10\% \text{ DEA em ACTA})$;	$\Delta_1 H^\ominus$	$-268,65 \pm 0,25$
$\text{DMTF}(1) + \text{sol}(\text{AsCl}_3)$;	$\Delta_2 H^\ominus$	$17,46 \pm 0,14$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}(s) + \text{sol}(10\% \text{ DEA em ACTA})$;	$\Delta_3 H^\ominus$	$-95,11 \pm 0,60$
$2\text{TU}(s) + \text{sol}(25\% \text{ EA em EtOH})$;	$\Delta_4 H^\ominus$	$14,12 \pm 0,08$
$\text{AsCl}_3(1) + \text{sol}(\text{TU})$;	$\Delta_5 H^\ominus$	$-285,43 \pm 0,60$
$\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}(s) + \text{sol}(25\% \text{ EA em EtOH})$;	$\Delta_6 H^\ominus$	$-223,80 \pm 0,36$
$\text{AsCl}_3(1) + \text{sol}(10\% \text{ EA em H}_2\text{O})$;	$\Delta_1 H^\ominus$	$-267,58 \pm 0,21$
$\text{TA}(s) + \text{sol}(\text{AsCl}_3)$;	$\Delta_2 H^\ominus$	$13,81 \pm 0,02$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}(s) + \text{sol}(10\% \text{ EA em H}_2\text{O})$;	$\Delta_3 H^\ominus$	$-71,79 \pm 0,25$
$\text{DMA}(1) + \text{ACTA}$;	$\Delta_4 H^\ominus$	$6,81 \pm 0,06$
$\text{AsCl}_3(1) + \text{sol}(\text{DMA})$;	$\Delta_5 H^\ominus$	$-32,72 \pm 0,07$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA} + \text{ACTA}$;	$\Delta_6 H^\ominus$	$75,06 \pm 0,21$
$\text{A}(s) + \text{EtOH}$;	$\Delta_4 H^\ominus$	$14,95 \pm 0,01$
$\text{AsCl}_3(1) + \text{sol}(\text{A})$;	$\Delta_5 H^\ominus$	$-76,23 \pm 0,08$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}(s) + \text{EtOH}$;	$\Delta_6 H^\ominus$	$-15,56 \pm 0,04$
$\text{TMTU}(s) + \text{sol}(20\% \text{ DEA em EtOH})$;	$\Delta_4 H^\ominus$	$25,87 \pm 0,05$
$\text{AsBr}_3(s) + \text{sol}(\text{TMTU})$;	$\Delta_5 H^\ominus$	$-253,08 \pm 0,23$

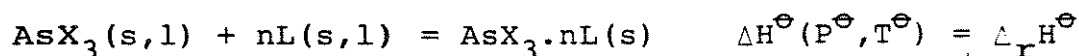
continua

continuação da Tabela 9

AsBr ₃ .TMTU(s) + sol(20% DEA em EtOH);	$\Delta_6 H^\ominus$	-190,45±0,23
AsBr ₃ (s) + sol(25% EA em EtOH);	$\Delta_1 H^\ominus$	-329,44±0,24
DMTA(s) + sol(AsBr ₃);	$\Delta_2 H^\ominus$	24,22±0,04
AsBr ₃ .DMTA + sol(25% EA em EtOH);	$\Delta_3 H^\ominus$	-283,11±0,23
DMTF(l) + sol(25% EA em H ₂ O);	$\Delta_4 H^\ominus$	8,51±0,02
AsBr ₃ (s) + sol(DMTF);	$\Delta_5 H^\ominus$	-272,80±0,15
AsBr ₃ .DMTF(s) + sol(25% EA em H ₂ O);	$\Delta_6 H^\ominus$	-187,50±0,18
2TU(s) + sol(10% EA em EtOH);	$\Delta_4 H^\ominus$	12,51±0,07
AsBr ₃ (s) + sol(TU);	$\Delta_5 H^\ominus$	-294,77±0,25
AsBr ₃ .2TU(s) + sol(10% EA em EtOH);	$\Delta_6 H^\ominus$	-268,49±0,42
2TA(s) + sol(10% EA em H ₂ O);	$\Delta_4 H^\ominus$	38,00±0,09
AsBr ₃ (s) + sol(TA);	$\Delta_5 H^\ominus$	-276,02±0,50
AsBr ₃ .2TA(s) + sol(10% EA em H ₂ O);	$\Delta_6 H^\ominus$	-81,57±0,19
DMA(l) + ACTA;	$\Delta_4 H^\ominus$	6,91±0,00
AsBr ₃ (s) + sol(DMA);	$\Delta_5 H^\ominus$	-26,81±0,05
AsBr ₃ .DMA(s) + ACTA;	$\Delta_6 H^\ominus$	62,88±0,09
A(s) + sol(15% EA em H ₂ O);	$\Delta_4 H^\ominus$	16,86±0,02
AsBr ₃ (s) + sol(A);	$\Delta_5 H^\ominus$	-259,00±0,02
AsBr ₃ .A(s) + sol(15% EA em H ₂ O);	$\Delta_6 H^\ominus$	-133,84±0,08
AsI ₃ (s) + sol(10% EA em H ₂ O);	$\Delta_1 H^\ominus$	-230,27±0,30
TMTU(s) + sol(AsI ₃);	$\Delta_2 H^\ominus$	11,98±0,05
AsI ₃ .TMTU(s) + sol(10% EA em H ₂ O);	$\Delta_3 H^\ominus$	-183,74±0,23
AsI ₃ (s) + sol(20% DEA em H ₂ O);	$\Delta_1 H^\ominus$	-159,13±0,43
DMTA(s) + sol(AsI ₃);	$\Delta_2 H^\ominus$	20,43±0,38
AsI ₃ .DMTA(s) + sol(20% DEA em H ₂ O);	$\Delta_3 H^\ominus$	-113,60±0,02
AsI ₃ (s) + sol(20% EA em H ₂ O);	$\Delta_1 H^\ominus$	-157,97±0,38
DMTF(l) + sol(AsI ₃);	$\Delta_2 H^\ominus$	7,98±0,00
AsI ₃ .DMTF(s) + sol(20% EA em H ₂ O);	$\Delta_3 H^\ominus$	-93,69±0,25
TU(s) + sol(10% DEA em H ₂ O);	$\Delta_4 H^\ominus$	22,27±0,10
AsI ₃ (s) + sol(TU);	$\Delta_5 H^\ominus$	-175,58±0,25
AsI ₃ .TU(s) + sol(10% DEA em H ₂ O);	$\Delta_6 H^\ominus$	-135,80±0,17
TA(s) + sol(20% EA em EtOH);	$\Delta_4 H^\ominus$	14,13±0,08
AsI ₃ (s) + sol(TA);	$\Delta_5 H^\ominus$	-273,68±0,36
AsI ₃ .TA(s) + sol(20% EA em EtOH);	$\Delta_6 H^\ominus$	-225,05±0,32
AsI ₃ (s) + sol(10% DEA em H ₂ O);	$\Delta_1 H^\ominus$	-138,45±0,06
DMA(l) + sol(AsI ₃);	$\Delta_2 H^\ominus$	23,20±0,11
AsI ₃ .DMA(s) + sol(10% DEA em H ₂ O);	$\Delta_3 H^\ominus$	-83,08±0,83
A(s) + sol(10% EA em H ₂ O);	$\Delta_4 H^\ominus$	25,87±0,08
AsI ₃ (s) + sol(A);	$\Delta_5 H^\ominus$	-170,34±0,30
AsI ₃ .A(s) + sol(10% EA em H ₂ O);	$\Delta_6 H^\ominus$	-118,13±0,19

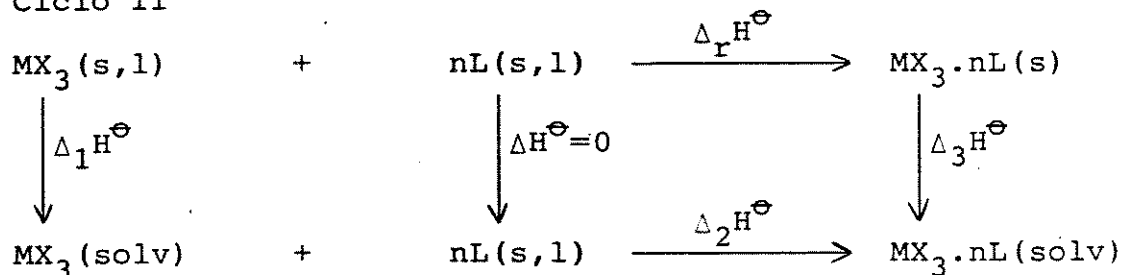
4.6.2. Variação de Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base ($\Delta_r H^\ominus$)

A variação de entalpia padrão de reação ácido-base é definida como a variação de entalpia produzida pela interação dos ácidos de Lewis AsCl_3 , AsBr_3 e AsI_3 com as bases de Lewis: TMTU, DMTA, DMTF, TU, TA, DMA e A, nas condições padrão de pressão e temperatura:

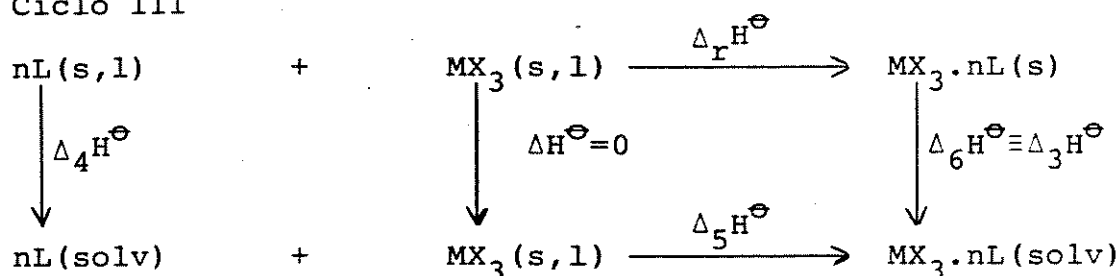


A determinação dos valores de $\Delta_r H^\ominus$ foram feitas a partir das variações de entalpia padrão de dissolução dos tri-haletos de arsênio, ligantes e adutos, e a utilização de um dos seguintes ciclos termodinâmicos:

Ciclo II



Ciclo III



A escolha de um dos ciclos depende da solubilidade e higroscopicidade do soluto, da facilidade técnica envolvida na dissolução e principalmente da quantidade do efeito térmico registrado na dissolução. Estes fatores afetam a precisão dos resultados. A escolha do solvente calorimétrico tem em conta sua capacidade de dissolver o soluto e a facilidade do seu manuseio.

Aplicando a Lei de Hess (124) nestes ciclos, obtemos as equações:

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_1 H^\ominus + \Delta_2 H^\ominus - \Delta_3 H^\ominus \quad \text{eq. (1)}$$

$$\Delta_r H^\ominus = \Delta_4 H^\ominus + \Delta_5 H^\ominus - \Delta_6 H^\ominus \quad \text{eq. (2)}$$

Neste trabalho usamos ambos ciclos.

A tabela (10) apresenta os valores obtidos para $\Delta_r H^\ominus$. Os desvios médios foram calculados através da expressão (125):

$$[\Delta(\Delta_r H^\ominus)]^2 = [\Delta(\Delta_1 H^\ominus)]^2 + [\Delta(\Delta_2 H^\ominus)]^2 + [\Delta(\Delta_3 H^\ominus)]^2 \quad \text{eq. (3)}$$

Tabela 10. Variação de entalpia padrão de reação ácido-base ($\Delta_r H^\ominus$) dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$

Aduto	$-\Delta_r H^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$	Aduto	$-\Delta_r H^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$	$47,16 \pm 0,51$	$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$	$156,45 \pm 0,30$
$\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$	$50,48 \pm 0,30$	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$	$82,78 \pm 0,10$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}$	$156,08 \pm 0,67$	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$	$109,00 \pm 0,09$
$\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}$	$47,51 \pm 0,70$		
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$	$181,98 \pm 0,33$	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU}$	$34,55 \pm 0,38$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$	$100,98 \pm 0,23$	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA}$	$25,10 \pm 0,57$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$	$45,72 \pm 0,04$	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF}$	$56,30 \pm 0,46$
		$\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$	$17,51 \pm 0,32$
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$	$36,76 \pm 0,32$	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TA}$	$34,50 \pm 0,49$
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$	$22,11 \pm 0,33$	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMA}$	$32,17 \pm 0,84$
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF}$	$76,79 \pm 0,24$	$\text{AsI}_3 \cdot \text{A}$	$26,34 \pm 0,36$
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$	$13,77 \pm 0,45$		

4.6.3. Variação de Entalpia Padrão de Formação dos Adutos ($\Delta_f H^\ominus$)

A partir dos valores de $\Delta_r H^\ominus$, podemos calcular as variações de entalpia padrão de formação dos adutos, utilizando as variações de entalpia padrão de formação dos trihaletos de arsênio e dos ligantes, que são encontrados na literatura. Assim temos:

$$\Delta_f H^\ominus(\text{aduto}) = \Delta_r H^\ominus + \Delta_f H^\ominus(\text{AsX}_3) + n\Delta_f H^\ominus(\text{L}) \quad \text{eq. (4)}$$

Nos casos dos ligantes DMTA e DMTF não se dispõem de dados na literatura. Para estes dois ligantes, os valores de $\Delta_f H^\ominus(\text{L})$ foram calculados mediante contribuições de grupos, da seguinte forma:

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{DMTA})(g) &= \Delta_f H_g^\ominus(\text{TA}) - [\text{N}-(\text{H})_2\text{C}] + [\text{N}-(\text{C})_3] + \\ &\quad + 2[\text{C}-(\text{H}_3)\text{N}]^{\text{ass}} \\ &= (12,7) - (19,33) + (103,30) - 84,68 \\ &= 12,0 \text{ kJ/mol} \quad \text{Ref. (126)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_g H^\ominus(\text{DMTA})(s) &= \Delta_g H^\ominus(\text{TA}) - [\text{N}-(\text{N})_2(\text{CS})] + [\text{N}-(\text{C})_2-(\text{CS})] + \\ &\quad + 2[\text{C}-(\text{H})_3(\text{N})]^{\text{ass}} + 1\text{C}_1 + 2\text{C}_2 + 1\text{C}_2 + 2\text{C}_1 + \\ &\quad + \text{ramificação } \alpha + 4\text{C} \quad \text{Ref. (127)} \\ &= 83,26 - 18,62 + 5,06 + 11,30 + 0,24 \\ &\quad - 0,82 - 0,13 + 0,74 - 0,6 + 0 \\ &= 78,62 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta_f H^\ominus(\text{DMTA})(s) &= \Delta_f H^\ominus(\text{DMTA})(g) - \Delta_g H^\ominus(\text{DMTA}) \\ &= 12,0 - 78,62 = -66,6 \text{ kJ/mol} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_f H^\ominus(\text{DMTF})(g) &= \Delta_f H^\ominus(\text{DMF})(g) - [\text{CO}-(\text{H})(\text{N})] + \\
&\quad + [\text{C}-(\text{S})(\text{H})(\text{N})] + \text{energia estabiliza\~{c}\~{a}\~{o}} \\
&\hspace{15em} \text{Ref. (126,128)} \\
&= -191,7 + 123,9 + (-123,9 + 208,7) + 41 \\
&= 17,0 + 41 \\
&= 58 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_f H^\ominus(\text{DMTF})(g) &= 2[\text{C}-\text{N}(\text{H})_3]^{\text{ass}} + [\text{N}-(\text{C})_3] + [\text{C}-(\text{S})(\text{H})(\text{N})] + \\
&\quad + \text{energia estabiliza\~{c}\~{a}\~{o}} \hspace{1em} \text{Ref. (126,128)} \\
&= 2(-42,34) + 103,30 + (-123,89 + 208,7) \\
&\quad + 41 \\
&= 62 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

$$\Delta_f H^\ominus(\text{DMTF})(g) = \frac{58 + 62}{2} = 60 \text{ kJ/mol}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_1^V H^\ominus(\text{DMTF}) &= \Delta_1^V H^\ominus(\text{DMF}) + \Delta_1^V H^\ominus(\text{DMTA}) - \Delta_1^V H^\ominus(\text{DMA}) \\
&= 47,6 + 78,62 - 50,10 \\
&= 76,1 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
\Delta_f H^\ominus(\text{DMTF})(l) &= \Delta_f H^\ominus(\text{DMTF})(g) - \Delta_1^V H^\ominus(\text{DMTF}) \\
&= 60 - 76,1 \\
&= -16 \text{ kJ/mol}
\end{aligned}$$

Na tabela (11) são apresentados os valores da varia\~{c}\~{a}\~{o} da entalpia padr~{a}o de forma\~{c}\~{a}\~{o} e de sublima\~{c}\~{a}\~{o} ou vaporiza\~{c}\~{a}\~{o} dos trialetos de ars\~{e}nio e dos ligantes.

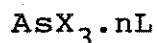
Tabela 11. Variação da entalpia padrão de formação e sublimação ou vaporização dos ligantes e trihaletos de arsênio.

Substâncias	$\Delta_f H^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$	(ref.)	$\Delta_{\text{sub ou vap}} H^\ominus / \text{kJmol}^{-1}$	(ref.)
AsCl ₃ (l)	-305,0	2	43,5	2
AsBr ₃ (s)	-197,5	2	67,5	2
AsI ₃ (s)	- 58,2	2	95,0	2
TMTU(s)	- 38,3 ± 2,3	129	83,26 ± 0,2	129
DMTA(s) *	- 66,6	-	78,62	-
DMTF(l) *	- 16,0	-	76,1	-
TU(s)	- 89,15 ± 0,5	130	112,0 ± 1,5	130
TA(s)	- 70,6 ± 1,1	131	83,26 ± 0,34	131
DMA(l)	-278,32 ± 1,5	132	50,0 ± 0,2	133
A(s)	-317,0 ± 0,7	60	78,7 ± 0,8	60

* valores estimados

Não são calculadas as incertezas dos valores obtidos de $\Delta_f H^\ominus$ (adutos) devido a que as incertezas das variações das entalpias padrão de formação dos trihaletos de arsênio, não são dados na literatura. Os valores de $\Delta_f H^\ominus$ (aduto) são apresentados na tabela 12.

Tabela 12. Variação de entalpia padrão de formação dos adutos



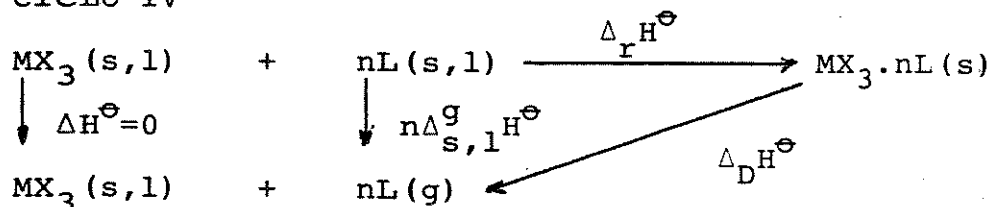
Aduto	$-\Delta_f H^\ominus (\text{kJ/mol})$	Aduto	$-\Delta_f H^\ominus (\text{kJ/mol})$
AsCl ₃ .TMTU	390,26	AsBr ₃ .2TA	495,15
AsCl ₃ .1,5DMTA	455,38	AsBr ₃ .DMA	558,60
AsCl ₃ .DMTF	477,11	AsBr ₃ .A	623,50
AsCl ₃ .2TU	530,8	AsI ₃ .TMTU	131,05
AsCl ₃ .TA	557,6	AsI ₃ .DMTA	150,00
AsCl ₃ .DMA	684,30	AsI ₃ .DMTF	130,50
AsCl ₃ .A	667,72	AsI ₃ .TU	164,83
AsBr ₃ .TMTU	272,56	AsI ₃ .TA	163,30
AsBr ₃ .DMTA	286,21	AsI ₃ .DMA	368,69
AsBr ₃ .DMTF	290,29	AsI ₃ .A	401,54
AsBr ₃ .2TU	389,57		

4.6.4. Variação da Entalpia Padrão de Decomposição dos Adutos ($\Delta_D H^\ominus$)

É definida como a variação de entalpia produzida pela decomposição dos adutos sólidos em trialeto de arsênio no seu estado físico de referência (sólido ou líquido) e ligantes no estado gasoso.

Os valores de $\Delta_D H^\ominus$ foram obtidos através do ciclo termodinâmico seguinte:

CICLO IV



Aplicando a lei de Hess neste ciclo obtemos:

$$\Delta_D H^\ominus = n\Delta_{\text{s}, \text{l}}^g H^\ominus - \Delta_r H^\ominus$$

Contribuem para $\Delta_D H^\ominus$, a variação de entalpia envolvida na quebra da ligação arsênio-átomo doador, além de outras contribuições energéticas como por exemplo a entalpia de vaporização do ligante, energia de rearranjo do trialeto de arsênio, etc. Na literatura esta variação de entalpia encontra-se frequentemente determinada por calorimetria explorativa diferencial (DSC) ou por medidas de pressão de vapor.

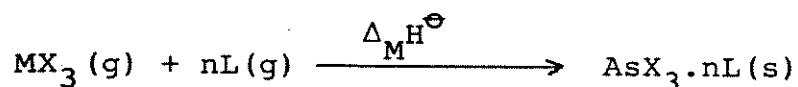
Os valores de $\Delta_D H^\ominus$ dos adutos são apresentados na tabela 13.

Tabela 13. Variação de entalpia padrão de decomposição dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$

Aduto	$\Delta_D H^\ominus$ (kJ/mol)	Aduto	$\Delta_D H^\ominus$ (kJ/mol)
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$	130,42	$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$	322,97
$\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$	168,41	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$	132,78
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}$	232,2	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$	187,7
$\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}$	271,5	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU}$	117,81
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$	265,24	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA}$	103,72
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$	150,98	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF}$	132,4
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$	124,4	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$	129,5
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$	120,02	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TA}$	117,76
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$	100,73	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMA}$	82,17
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF}$	152,9	$\text{AsI}_3 \cdot \text{A}$	105,0
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$	237,8		

4.6.5. Variação de Entalpia Padrão Reticular dos Adutos ($\Delta_M H^\ominus$)

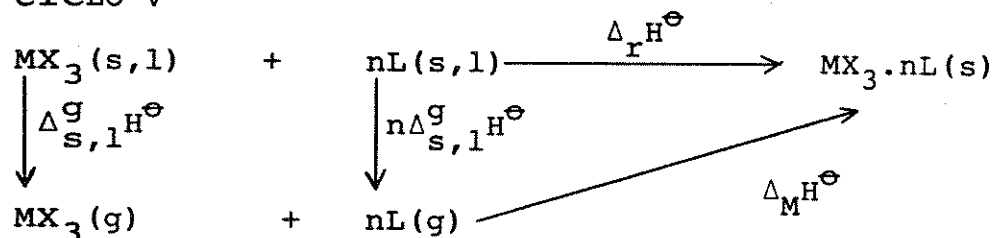
É a variação de entalpia no processo de formação dos adutos sólidos a partir dos trihaletos de arsênio e ligantes no estado gasoso.



No ciclo V é mostrado o cálculo de $\Delta_M H^\ominus$. A tabela 14

apresenta os valores de $\Delta_M H^\ominus$ obtidos para os adutos.

CICLO V



Aplicando a lei de Hess temos:

$$\Delta_M H^\ominus = \Delta_r H^\ominus - \Delta_{\text{s}, \text{l}}^g H^\ominus(\text{AsX}_3) - n\Delta_{\text{s}, \text{l}}^g H^\ominus(\text{L})$$

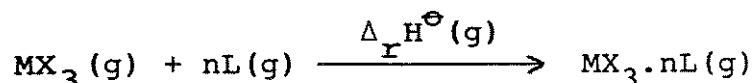
Tabela 14. Variação de entalpia padrão reticular dos adutos

$\text{AsX}_3 \cdot \text{nL}$

Aduto	$-\Delta_M H^\ominus(\text{ad})$ (kJ/mol)	Aduto	$-\Delta_M H^\ominus(\text{ad})$ (kJ/mol)
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$	173,7	$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$	390,5
$\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$	211,9	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$	200,4
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}$	275,7	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$	255,2
$\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}$	315,0	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU}$	212,6
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$	308,7	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA}$	198,7
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$	194,6	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF}$	227,4
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$	167,9	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$	224,5
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$	187,3	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TA}$	212,8
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$	168,2	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMA}$	177,3
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF}$	220,4	$\text{AsI}_3 \cdot \text{A}$	200,0
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$	305,3		

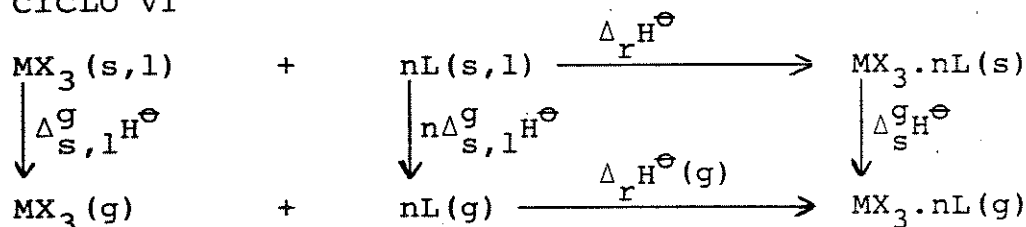
4.6.6. Variação de Entalpia Padrão de Reação Ácido-base em Fase Gasosa ($\Delta_r H^\ominus(g)$)

Como foi definida e comentada na secção 1.4, ela é a variação de entalpia do processo:



Os valores desta entalpia foram obtidos através do ciclo termoquímico seguinte:

CICLO VI



pela lei de Hess

$$\Delta_r H^\ominus(g) = \Delta_r H^\ominus - \Delta_{s,l}^g H^\ominus(AsX_3) - n\Delta_{s,l}^g H^\ominus(L) + \Delta_s^g H^\ominus(aduto) \quad \text{eq. (5)}$$

Os valores da variação de entalpia padrão de reação ácido-base na fase gasosa ($\Delta_r H^\ominus(g)$) obtidos através da equação 5, encontram-se na tabela 15. Como se pode perceber, é necessário conhecer o valor da entalpia padrão de sublimação do aduto

($\Delta_s^g H^\ominus(aduto)$). No nosso caso, sua determinação é impossível. Os valores de $\Delta_r H^\ominus(g)$ da tabela 14 foram calculados tomando como o valor de $\Delta_s^g H^\ominus(aduto) = \Delta_s^g H^\ominus(ligante(s)) = \Delta_s^l H^\ominus(ligante(l))$.

Tabela 15. Variação de entalpia padrão de reação ácido-base em fase gasosa ($\Delta_r H^\ominus(g)$) dos adutos $AsX_3 \cdot nL$

Aduto	$-\Delta_r H^\ominus(g)$ (kJ/mol)	Aduto	$-\Delta_r H^\ominus(g)$ (kJ/mol)
$AsCl_3 \cdot TMTU$	90,7	$AsBr_3 \cdot 2TU$	193,3
$AsCl_3 \cdot 1,5DMTF$	133,3	$AsBr_3 \cdot 2TA$	307,2
$AsCl_3 \cdot DMTF$	199,6	$AsBr_3 \cdot DMA$	150,3
$AsCl_3 \cdot 2TU$	203,0	$AsBr_3 \cdot A$	176,5
$AsCl_3 \cdot TA$	225,5	$AsI_3 \cdot TMTU$	129,6
$AsCl_3 \cdot DMA$	144,5	$AsI_3 \cdot DMTA$	120,1
$AsCl_3 \cdot A$	89,2	$AsI_3 \cdot DMTF$	151,3
$AsBr_3 \cdot TMTU$	104,3	$AsI_3 \cdot TU$	112,5
$AsBr_3 \cdot DMTA$	89,6	$AsI_3 \cdot TA$	129,5
$AsBr_3 \cdot DMTF$	144,3	$AsI_3 \cdot DMA$	127,2
		$AsI_3 \cdot A$	121,3

4.6.7. Variação de Entalpia Padrão Média da Licação

As-O e As-S ($\bar{D}_{As-O}$ e $\bar{D}_{As-S}$)

Podemos calcular este parâmetro a partir dos valores de $\Delta_r H^\ominus(g)$.

$$\bar{D} = -\Delta_r H^\ominus(g) / n$$

Os valores de $\bar{D}$ encontrados são apresentados na tabela

16.

Tabela 16. Variação de entalpia padrão média da ligação As-O e As-S ($\bar{D}_{\text{As-O}}$ e $\bar{D}_{\text{As-S}}$) dos adutos $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$ (kJ/mol).

Aduto	$\bar{D}_{\text{(As-O ou As-S)}}$	Aduto	$\bar{D}_{\text{(As-O ou As-S)}}$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$	90,7	$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA}$	154,7
$\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$	89,2	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$	150,3
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}$	199,6	$\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$	176,5
$\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU}$	115,9	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU}$	129,6
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$	225,4	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA}$	120,1
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$	144,6	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF}$	151,3
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$	89,2	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$	112,5
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$	104,6	$\text{AsI}_3 \cdot \text{TA}$	129,5
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$	89,6	$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMA}$	127,2
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF}$	144,3	$\text{AsI}_3 \cdot \text{A}$	121,3
$\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU}$	96,7		

4.6.7.1. Estimativa de $\Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^\ominus}$ (ou $\Delta_{\text{I}}^{\text{gH}^\ominus}$) dos adutos

Ao determinarmos $\Delta_{\text{r}}^{\text{H}^\ominus}(\text{g})$ foi frizada a necessidade de conhecermos a variação de entalpia padrão de sublimação dos adutos. Este parâmetro não pode ser obtido experimentalmente desde que, verificamos mediante análises termogravimétricas e espectrometria de massa que, os adutos decompõem ao serem aquecidos. Eles não existem nas fases líquida ou gasosa.

Diante do fato anterior, podemos calcular o valor de $\Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^\ominus}$ ou $\Delta_{\text{I}}^{\text{gH}^\ominus}$ dos adutos, mediante uma das seguintes hipóteses(134):

$$\text{hipótese A: } \Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{aduto}) = \Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{L}) \quad \text{eq. (6)}$$

$$\text{hipótese B: } \Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{aduto}) = \Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{AsX}_3) \quad \text{eq. (7)}$$

$$\text{hipótese C: } \Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{aduto}) = [\text{n}\Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{L}) + \Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{AsX}_3)] / (\text{n} + 1) \quad \text{eq. (8)}$$

$$\text{hipótese D: } \Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{aduto}) = \{[\Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{L})]^{\text{n}} \cdot [\Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{AsX}_3)]\} \left(\frac{1}{\text{n} + 1}\right) \quad \text{eq. (9)}$$

As duas primeiras hipóteses mostram dois extremos: na hipótese A a variação de entalpia padrão de sublimação de 1 mol de aduto iguala-se à variação de entalpia padrão de sublimação (ou vaporização no caso de ligantes líquidos) de 1 mol do doador. Na hipótese B ela iguala-se à variação de entalpia padrão de sublimação (ou vaporização no caso do AsCl_3) de 1 mol do acceptor. Na hipótese C, a variação de entalpia padrão de sublimação de 1 mol do aduto é igual à média aritmética e na hipótese D ela é a média geométrica, entre estes os dois extremos anteriores.

Além de estas quatro hipóteses, que consideraremos, existe uma quinta que é calculada pela regra de Truton. Ela foi sugerida por Ablov, Komunova et al (135,136,137).

Por outro lado, podemos calcular o valor de $\bar{D}$ a partir da expressão:

$$\bar{D}_{(\text{As-S ou As-O})} = \frac{1}{\text{n}} [\Delta_{\text{M}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{aduto})] - [\Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{aduto}) / \text{n}]$$

Esta expressão corresponde à equação de uma reta $y = ax + b$ onde, $a = 1/\text{n}$, $b = \Delta_{\text{S}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{aduto})/\text{n}$, $x = \text{variável independente} = \Delta_{\text{M}}^{\text{gH}^{\ominus}}(\text{aduto})$ e $y = \text{variável dependente} = \bar{D}_{(\text{As-S ou As-O})}$.

$\Delta_M H^\ominus(\text{aduto})$ é um parâmetro experimental obtido a partir dos valores de $\Delta_r H^\ominus$, $\Delta_{s,1}^g H^\ominus(\text{AsX}_3)$ e $\Delta_{s,1}^g H^\ominus(\text{L})$.

Usando os valores obtidos mediante a aplicação de cada hipótese e que são mostrados nas tabelas 17 e 18, construímos os gráficos de $\bar{D}_{(\text{As-O ou As-S})}$ vs $\Delta_M H^\ominus(\text{aduto})$ os quais são mostrados nas figuras 66-71.

As tabelas 19 a 21 apresentam a correlação linear entre os valores de $\bar{D}$ e $\Delta_M H^\ominus(\text{aduto})$ obtida por meio do método dos mínimos quadrados (138). O desvio padrão dos coeficientes (a) e (b), assim como o coeficiente de correlação (r) (139), foram calculados utilizando-se o programa mostrado no apêndice B, utilizando uma calculadora HP-41CV.

Tabela 17. Dados termoquímicos dos adutos

(Todos os valores são em kJ/mol)

Aduto	$-\Delta_M H^\ominus$	$\bar{D}(\text{MS,A})$	$\bar{D}(\text{MS,B})$	$\bar{D}(\text{MS,C})$	$\bar{D}(\text{MS,D})$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU}$	173,7	90,7	130,2	110,4	113,6
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF}$	275,7	199,6	232,2	216,9	218,2
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA}$	308,7	225,4	265,2	245,3	248,5
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{TMTU}$	187,3	104,6	119,8	112,0	112,4
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA}$	168,2	89,6	100,7	95,2	95,4
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF}$	220,4	144,3	152,9	148,6	148,7
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU}$	212,6	129,6	117,6	123,6	123,8
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA}$	198,7	120,1	103,7	111,9	112,3
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF}$	227,4	151,3	132,4	141,9	142,4
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TU}$	224,5	112,5	85,1	121,0	121,3
$\text{AsI}_3 \cdot \text{TA}$	212,8	129,5	117,8	123,7	123,9

Tabela 18. Dados termoquímicos dos adutos
(Todos os valores são em kJ/mol)

Aduto	$-\Delta_M H^\ominus$	$\bar{D}(\text{MO}, \text{A})$	$\bar{D}(\text{MO}, \text{B})$	$\bar{D}(\text{MO}, \text{C})$	$\bar{D}(\text{MO}, \text{D})$
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA}$	194,6	144,6	151,1	147,8	147,9
$\text{AsCl}_3 \cdot \text{A}$	167,9	89,2	124,4	106,8	109,4
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA}$	200,4	150,3	132,9	141,6	142,3
$\text{AsBr}_3 \cdot \text{A}$	255,2	176,5	187,7	182,1	182,3
$\text{AsI}_3 \cdot \text{DMA}$	177,3	127,2	82,3	104,8	108,3
$\text{AsI}_3 \cdot \text{A}$	200,0	121,3	105,0	113,2	113,5

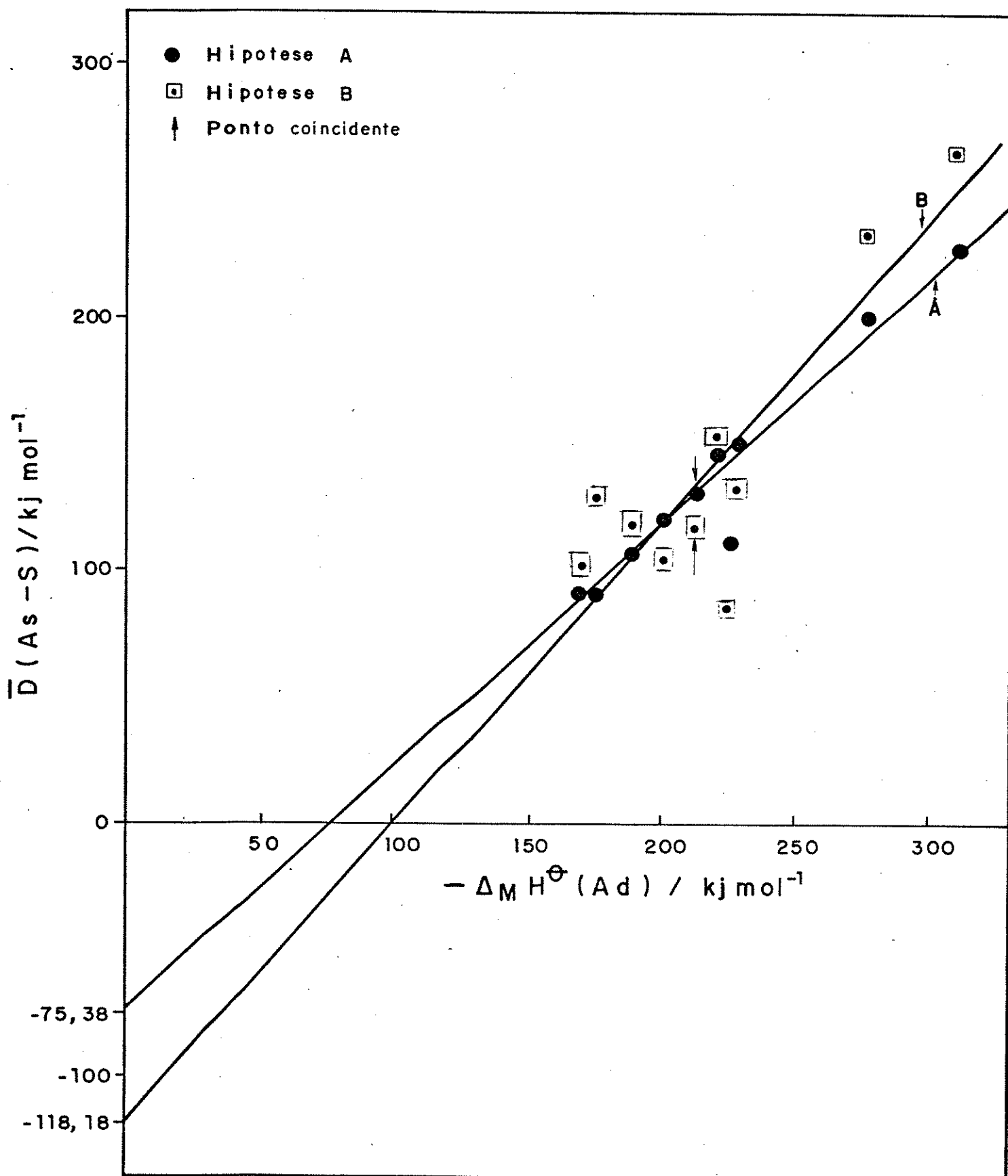


Figura 66. $\bar{D}_{(\text{As-S})}$ em função de $\Delta_M H^\Theta(\text{AsX}_3 \cdot \text{L(s)})$.

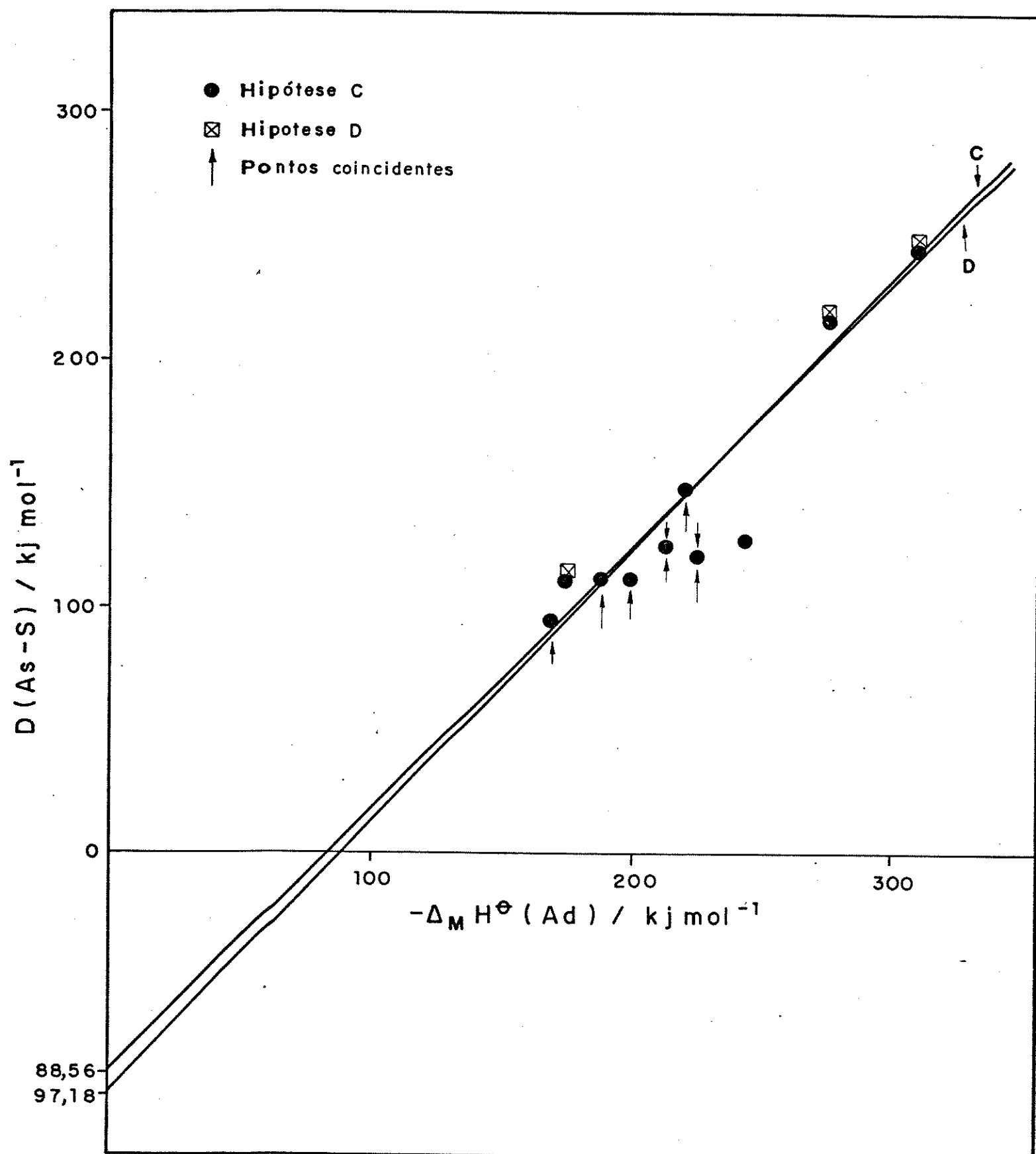


Figura 67. $\bar{D}(\text{As-S})$ em função de $\Delta_M H^\ominus(\text{AsX}_3 \cdot \text{L(s)})$.

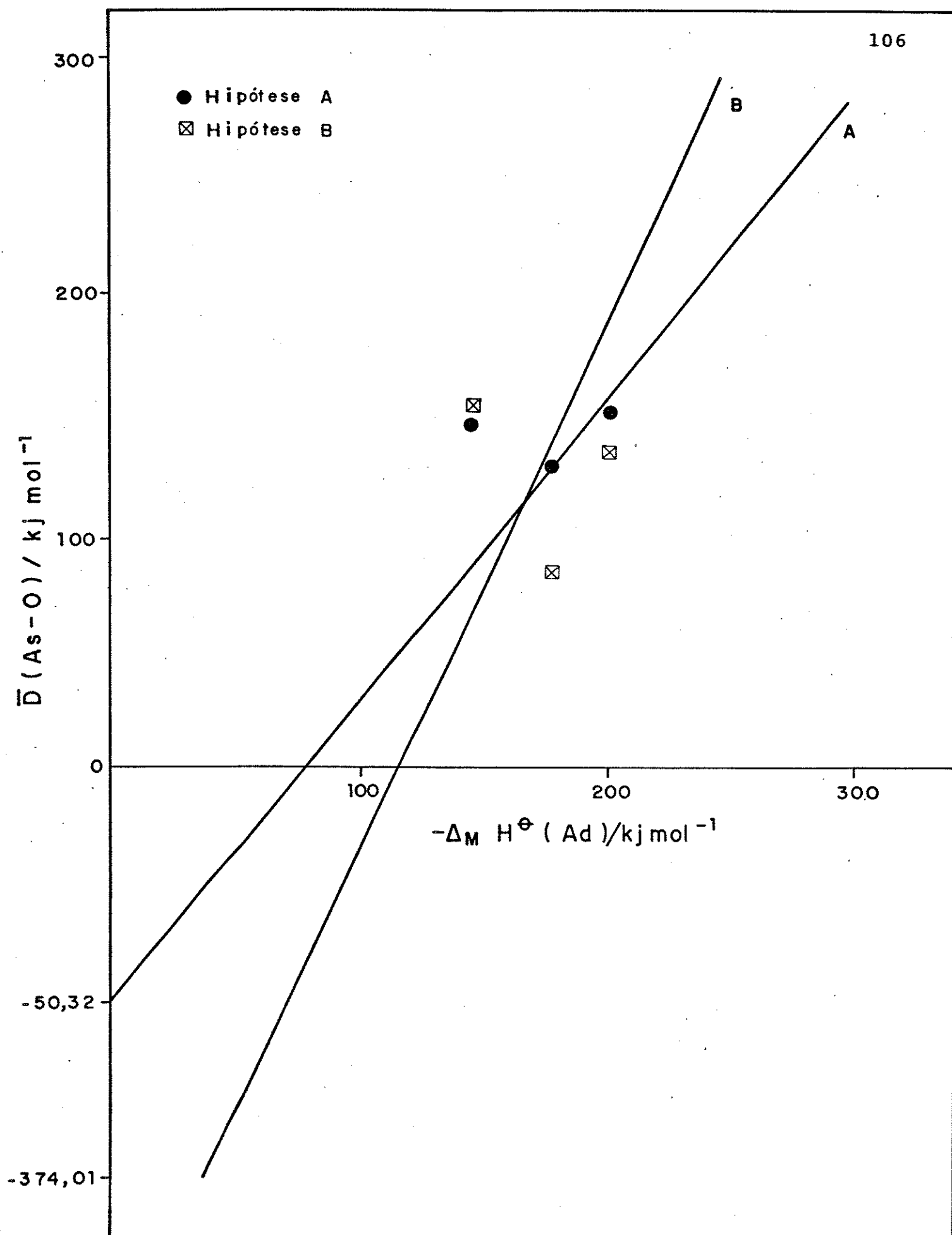


Figura 68. $\bar{D}(\text{As-O})$ vs $\Delta_M H^\ominus(\text{AsX}_3 \cdot \text{DMA})$.

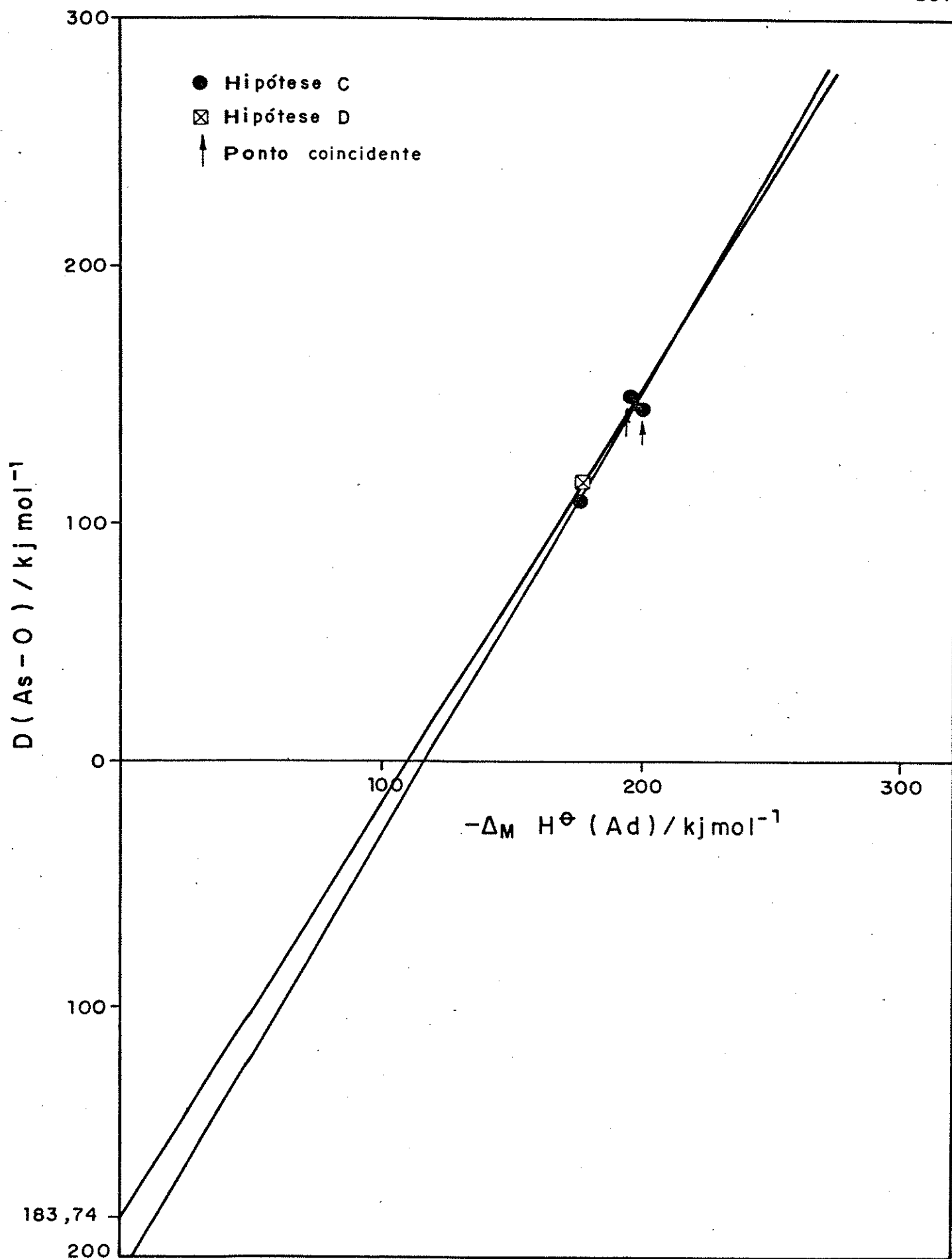


Figura 69. $\bar{D}_{(\text{As}-\text{O})}$ vs $\Delta_M H^\ominus (\text{AsX}_3 \cdot \text{DMA})$.

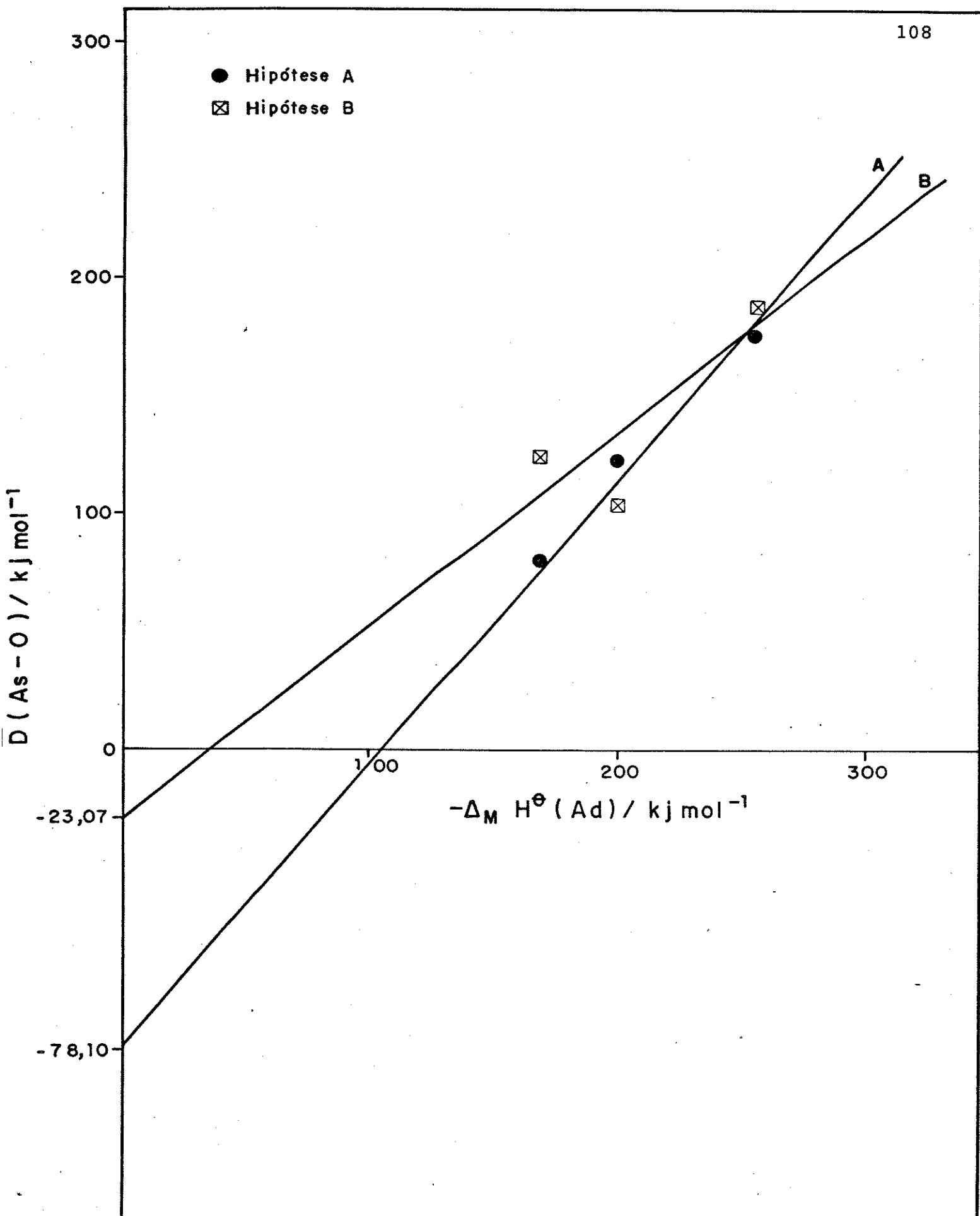


Figura 70. $\overline{D}_{(\text{As}-\text{O})}$ vs $\Delta_{\text{M}} H^{\ominus}(\text{AsX}_3 \cdot \text{A})$.

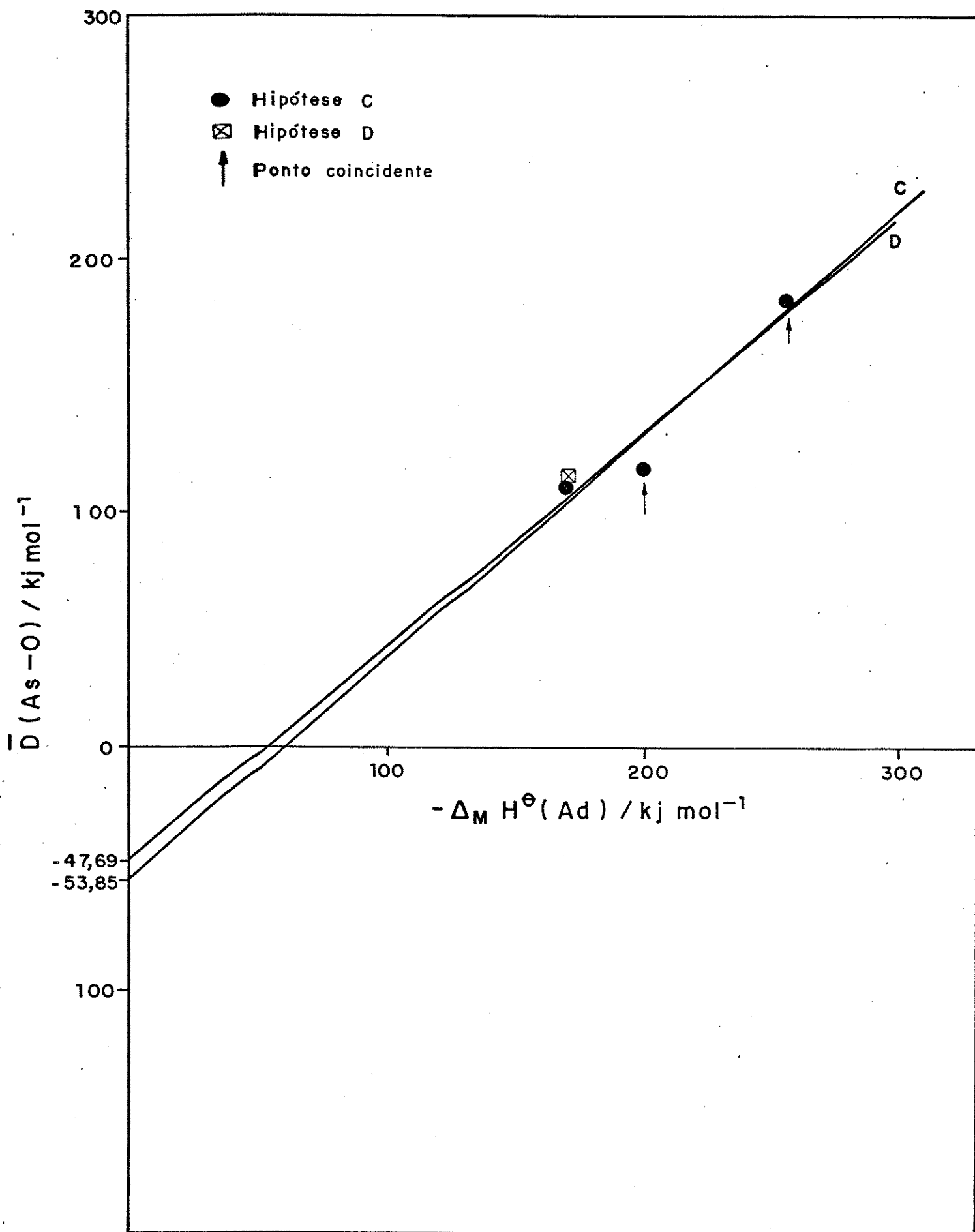


Figura 71. $\bar{D}_{(\text{As}-\text{O})}$ vs $\Delta_{\text{M}} H^{\ominus}(\text{AsX}_3 \cdot \text{A})$.

Tabela 19. Correlações entre $\bar{D}_{(As-S)}$ e $\Delta_M H^\ominus$ (adutos) utilizando-se a equação $\bar{D}_{(As-S)}/kJmol^{-1} = a (\Delta_M H^\ominus/kJmol^{-1}) + b$

Aduto, hipótese	N	a	1/n	b	r
AsX ₃ .L,A	11	0,98±0,00	1	-75,38±8,13	0,9937
AsX ₃ .L,B	11	1,21±0,03	1	-118,18±34,93	0,9297
AsX ₃ .L,C	11	1,09±0,01	1	-97,13±23,58	0,9598
AsX ₃ .L,D	11	1,06±0,01	1	-88,14±27,04	0,9459

Tabela 20. Correlações entre $\bar{D}_{(As-O)}$ e $\Delta_M H^\ominus$ (adutos) utilizando-se a equação $\bar{D}_{(As-O)}/kJmol^{-1} = a (\Delta_M H^\ominus/kJmol^{-1}) + b$

Aduto, hipótese	N	a	1/n	b	r
AsX ₃ .DMA,A	3	1,00±0,00	1	-50,32±0,89	0,9999
AsX ₃ .DMA,B	3	2,60±2,04	1	-374,01±278,57	0,8766
AsX ₃ .DMA,C	3	1,80±0,51	1	-211,59±136,18	0,9296
AsX ₃ .DMA,D	3	1,66±0,43	1	-183,74±124,68	0,9306

Tabela 21. Correlações entre $\bar{D}_{(As-O)}$ e $\Delta_M H^\ominus$ (adutos) utilizando-se a equação $\bar{D}_{(As-O)}/kJmol^{-1} = a (\Delta_M H^\ominus/kJmol^{-1}) + b$

Aduto, hipótese	N	a	1/n	b	r
AsX ₃ .A,A	3	1,00±0,00	1	-78,70±0,00	1,0000
AsX ₃ .A,B	3	0,81±0,30	1	-29,07±116,28	0,8263
AsX ₃ .A,C	3	0,90±0,08	1	-53,85±58,00	0,9567
AsX ₃ .A,D	3	0,88±0,09	1	-47,69±61,86	0,9486

N = número de compostos utilizados na regressão linear

n = número de ligantes

r = coeficiente de correlação

Da análise dos gráficos das figuras 66 a 71 e tabelas 19 a 21 podemos verificar que a hipótese A mostra-se mais consistente, devido a uma melhor correlação ($r = 0,9937$) e um valor de $a = 0,98 \pm 0,00$, para os adutos que têm enxofre como átomo doador.

Para os adutos que têm oxigênio como átomo doador, dispomos de poucos pontos para efetuar a correlação. Temos dois tipos diferentes de compostos: os ligados à acetamida (A) e os ligados à N,N-dimetilacetamida (DMA). Mesmo assim, realizando a correlação, verificamos também que a hipótese A é mais consistente para ambos os dois tipos de compostos.

4.6.8. Correlações

4.6.8.1. Acidez e basicidade relativas

Os valores do parâmetro termoquímico $\Delta_r H^\ominus$, podem ser usados para se comparar a basicidade relativa dos ligantes ou a acidez relativa dos trihaletos de arsênio desde que, os adutos considerados tenham a mesma estequiometria (140-142).

Com base nos valores de $\Delta_r H^\ominus$, a seguinte sequência de acidez é obtida: $\text{AsCl}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{AsI}_3$, como seria esperado com base simplesmente no efeito indutivo dos substituintes, para os adutos da mesma estequiometria e o mesmo ligante. Temos duas exceções: $\text{AsI}_3 > \text{AsBr}_3$ para DMTA e $\text{AsBr}_3 > \text{AsCl}_3 > \text{AsI}_3$ para a A. Isto implica que o AsI_3 é melhor ácido de Lewis que o AsBr_3 para a DMTA e o AsBr_3 é melhor ácido de Lewis que o AsCl_3 para a A.

Com respeito à basicidade relativa obtida a partir dos

valores de $\Delta_r H^\circ$ para os adutos da mesma estequiometria e o mesmo trihaletto de arsênio, para AsCl_3 obtemos $\text{DMTF} > \text{TA} > \text{DMA} > \text{TMTU} > \text{A}$, para AsBr_3 obtemos $\text{A} > \text{DMA} > \text{DMTF} > \text{TMTU} > \text{DMTA}$ (monoadutos), $\text{TA} > \text{TU}$ (bisa-dutos) e para AsI_3 obtemos $\text{DMTF} > \text{TA} > \text{TMTU} > \text{DMA} > \text{A} > \text{DMTA} > \text{TU}$.

Isto implica que, por exemplo, a DMTF é melhor base tanto para o AsCl_3 como para o AsI_3 . Mas é a A que é a base melhor para o AsBr_3 . A sequência esperada baseada simplesmente em efeito indutivo seria aquela em que as amidas seriam melhores bases que as tioamidas. Entre as amidas ou as tioamidas, aquelas com maior substituição (hidrogênio por grupo metila), seriam as melhores bases.

4.6.8.2. Donicidade dos ligantes

Considerando os valores obtidos de $\bar{D}_{(\text{As-S e As-O})}$ para adutos da mesma estequiometria e o mesmo trialeta de arsênio, obtemos a seguinte sequência nos valores de $\bar{D}$:

para o AsCl_3 obtemos $\text{TA} > \text{DMTF} > \text{DMA} > \text{TMTU} > \text{A}$

para o AsBr_3 obtemos $\text{A} > \text{DMA} > \text{DMTF} > \text{TMTU} > \text{DMTA}$ (monoadutos)

$\text{TA} > \text{TU}$ (bisadutos)

para o AsI_3 obtemos $\text{DMTF} > \text{TA} > \text{TMTU} > \text{DMA} > \text{A} > \text{DMTA} > \text{TU}$

que é a mesma sequência da obtida com os valores de $\Delta_r H^\circ$ com exceção da inversão de TA com DMTF para os adutos de AsCl_3 .

Considerando os valores de $\bar{D}_{(\text{As-S e As-O})}$ para adutos da mesma estequiometria e o mesmo ligante, obtemos:

para TMTU: $\text{AsI}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{AsCl}_3$

para A: $\text{AsBr}_3 > \text{AsI}_3 > \text{AsCl}_3$

para DMA: $\text{AsBr}_3 > \text{AsCl}_3 > \text{AsI}_3$

para DMTF: $\text{AsCl}_3 > \text{AsI}_3 > \text{AsBr}_3$

para DMTA: $\text{AsI}_3 > \text{AsBr}_3$

para TU: $\text{AsCl}_3 > \text{AsBr}_3$

para TA: $\text{AsCl}_3 > \text{AsI}_3$

Donicidade ou poder doador de uma molécula é definida como uma propriedade absoluta a um dado aceitador, SbCl_5 , eleito como referência, que forma adutos $\text{SbCl}_5 \cdot \text{D}$ com o doador neutro D, em solução de 1,2-dicloroetano. Os números de doação (DN), que medem esta propriedade, encontrados na literatura são: $\text{DMA} > \text{A}$ (27,8 > 25,5) (143).

Infelizmente estes são os únicos valores encontrados na literatura. Observando a sequência dos valores de $\bar{D}$ (As-S e As-O) temos também $\text{DMA} > \text{A}$ com exceção dos adutos de AsBr_3 em que a sequência se inverte. Isto implica que a A é melhor doador que a DMA para o AsBr_3 .

4.6.8.3. Dureza e moleza dos ácidos e bases de Lewis

As exceções à sequência geral esperada com base simplesmente e do efeito indutivo, para a acidez relativa dos trialeto de arsênio ou para a basicidade relativa dos ligantes, assim como a inversão da donicidade da DMA e A, podem ser explicadas mediante a teoria de ácidos e bases moles e duros (144-146), como veremos a seguir.

A dureza dos ácidos de Lewis é esperada crescer na ordem: $\text{AsI}_3 < \text{AsBr}_3 < \text{AsCl}_3$. A moleza das bases de Lewis é esperada crescer na ordem: amidas < tiomadias. Logo as tioamidas interagiram melhor na sequência $\text{AsI}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{AsCl}_3$. E as medidas interagiriam melhor na sequência $\text{AsCl}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{AsI}_3$. Substituição de átomos de hidrogênio

por grupos metila tanto nas amidas como nas tioamidas levaria a um amolecimento relativo da amida ou tioamida.

Comparando a sequência dos valores de $\bar{D}_{(As-S \text{ e } As-O)}$ obtidos no item anterior vemos que no caso da A, ela se liga melhor na sequência $AsBr_3 > AsI_3 > AsCl_3$. Isto implica que A comporta-se como uma base relativamente dura (ou relativamente mole) ou base na fronteira dureza-moleza, na sua ligação com $AsBr_3$. Ela faria ligação melhor com o $AsBr_3$ que com o $AsCl_3$ um ácido duro ou o AsI_3 um ácido mole.

A DMA é esperada amolecer com respeito a A. A sequência obtida segundo os valores de $\bar{D}_{(As-O)}$ é: $AsBr_3 > AsCl_3 > AsI_3$. Isto pode ser explicado se consideramos a DMA como sendo uma base de intermediária para dura o que melhoraria sua interação com o ácido duro $AsCl_3$, dando como resultado a inversão de lugares com o AsI_3 .

Para a TMTU e DMTA a ordem dos valores de $\bar{D}_{(As-S)}$ obtida é $AsI_3 > AsBr_3 > AsCl_3$. O que é esperado por serem ambas bases moles e interagirem melhor com o ácido mole AsI_3 .

Para DMTF, TU e TA obtemos a sequência na ordem relativa dos valores de $\bar{D}_{(As-S)}$: $AsCl_3 > AsI_3 > AsBr_3$. TU é esperada ser relativamente menos mole do que TMTU. TA é esperada ser relativamente menos mole que a DMTA. O comportamento esperado para a interação seria então $AsI_3 < AsBr_3 < AsCl_3$, o qual não é obedecido. Os ligantes DMTF, TU e TA parecem endurecer em sua intenção com $AsCl_3$, conservando sua moleza quando interagem com AsI_3 e $AsBr_3$. O tipo de ligação entre o átomo doador e o átomo aceptor é importante para a determinação da força relativa da interação (147).

4.6.8.4. Correlação de outros parâmetros

Os parâmetros $\Delta_f H^\ominus$ e $\Delta_D H^\ominus$ envolvem a interação das espécies no estado sólido. Eles apresentam contribuições energéticas elevadas além daquela existente na simples interação arsênio-oxigênio ou arsênio-enxofre. $\Delta_M H^\ominus$ considera a interação das espécies no estado gasoso, que é a melhor maneira de descrever a interação arsênio-átomo doador, embora tenhamos o produto da interação no estado sólido.

O parâmetro $\Delta_f H^\ominus$ reflete a variação de entalpia padrão de formação dos trihaletos de arsênio e dos ligantes. Assim, se correlacionarmos os valores deste parâmetro, para adutos da mesma estequiometria e para o mesmo trihaleto de arsênio, obtemos a sequência: A>DMA>TU>TA>DMTA>TMTU>DMTF. Esta não é senão a mesma ordem obtida ao considerarmos somente os valores da variação de entalpia padrão de formação dos ligantes livres.

Para os adutos da mesma estequiometria e o mesmo ligante, obtemos a sequência dos valores de $\Delta_f H^\ominus$ dos adutos dá: $\text{AsCl}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{AsI}_3$ que novamente é a ordem dos valores da entalpia padrão de formação dos trihaletos de arsênio não coordenados.

Para os valores dos parâmetros $\Delta_M H^\ominus$ e $\Delta_D H^\ominus$ obtemos em geral a mesma ordem que aquela obtida para os valores dos parâmetros $\bar{D}_{(\text{As-O e As-S})}$, com pequenas inversões entre ligantes próximos ou de trihaletos próximos, para alguns casos. Estas inversões seriam resultado de contribuições energéticas outras que a simples interação arsênio-átomo doador do ligante.

4.6.8.5. Correlação de $\bar{D}_{(As-O \text{ ou } As-S)}$ com a substituição ou tipo de átomo doador do ligante

Correlacionamos $\bar{D}_{(As-S)}$ com o número de grupos metila ligados ao grupo HCS- para adutos da mesma estequiometria e o mesmo trialeto de arsênio, obtemos o gráfico da figura 72. Observamos que a substituição do átomo hidrogênio por um grupo metila leva a um decréscimo da força da ligação As-S, contrário do que é esperado com base simplesmente do efeito indutivo.

Correlacionando $\bar{D}_{(As-S)}$ com o número de grupos $-N(CH_3)_2$ ligados ao grupo CS, para adutos da mesma estequiometria e o mesmo trialeto de arsênio, obtemos o gráfico da figura 73. Observamos um decréscimo da força de ligação pelo aumento do número de grupos $-N(CH_3)_2$. Com base simplesmente do efeito indutivo é esperado este acréscimo. O decréscimo é mais acentuado para os adutos de $AsCl_3$ devido provavelmente a fatores estéricos.

Correlacionando $\bar{D}_{(As-O \text{ ou } As-S)}$ com o número de grupos CH_3 ligados ao átomo de nitrogênio, para adutos da mesma estequiometria e o mesmo trialeto de arsênio, obtemos o gráfico da figura 74. Neste gráfico observamos que $\bar{D}_{(As-O)}$ decresce tanto para os adutos de AsI_3 e $AsBr_3$ quando o número de grupos CH_3 passa de 0 para 2 (de A para DMA). Isto é contrário ao efeito simplesmente indutivo.

Os adutos de $AsCl_3$ com estes mesmos ligantes experimentam um acréscimo de $\bar{D}_{(As-O)}$ com o aumento do número de grupos CH_3 . Isto discorda do anterior e com a diminuição da dureza relativa da DMA com respeito a A. Mas concorda com o efeito simplesmente indutivo.

Para os adutos de AsI_3 com TA e DMTA obtemos uma dimi-

nuição de $\bar{D}_{(As-S)}$ com o aumento do número de grupos CH_3 ligados ao nitrogênio. Isto é contrário ao esperado com base simplesmente do efeito indutivo e também contrário ao aumento da moleza da DMTA com respeito a TA.

Para os adutos de AsI_3 com TU e TMTU, observa-se um aumento apreciável de $\bar{D}_{(As-S)}$ com o aumento do número de grupos metila ligados ao nitrogênio. Isto é esperado pelo efeito indutivo e também esperado pelo aumento da moleza relativa de TMTU com respeito a TU. Provavelmente outros fatores estão em jogo como por exemplo a existência de ligações de hidrogênio no aduto de TU ou o tipo de ligação As-S formado (147).

Por último, relacionando $\bar{D}_{(As-O \text{ ou } As-S)}$ com o tipo de átomo doador, para adutos da mesma estequiometria e o mesmo triângulo de arsênio, obtemos o gráfico da figura 75. Neste gráfico observamos que para os adutos de $AsCl_3$, produz-se um acréscimo dramático de $\bar{D}$ quando mudamos o átomo doador de oxigênio para enxofre, mantendo outros fatores constantes. Se considerarmos que o oxigênio é mais eletronegativo que o enxofre, devemos esperar fortalecimento da ligação quando substituirmos o átomo de oxigênio por um átomo de enxofre nas amidas coordenadas ao $AsCl_3$.

Para os adutos de AsI_3 com os mesmos ligantes, é obtido um decréscimo de $\bar{D}$ quando mudamos de A para TA. Isto é contrário ao esperado pelo aumento da moleza relativa de TA com respeito a A, e contrário ao esperado com base na diminuição da eletronegatividade do enxofre com respeito ao oxigênio. O tipo de ligação formada entre o átomo doador e o átomo aceptor determina a força da interação (147).

Para os adutos de $AsBr_3$ e AsI_3 com os ligantes DMA e DMTA, da mesma estequiometria, obtém-se um decréscimo de $\bar{D}$ ao mu-

dar o átomo doador de oxigênio para enxofre. Este efeito é esperado nos adutos de AsBr_3 com base do aumento da moleza relativa da DMTA com respeito a DMA. Para os adutos de AsI_3 , tanto pela diminuição da eletronegatividade do enxofre com respeito ao oxigênio como pelo aumento da moleza relativa da DMTA com respeito a DMA, seria esperado um efeito contrário. O tipo de ligação formado deve estar influenciando a sequência observada (147).

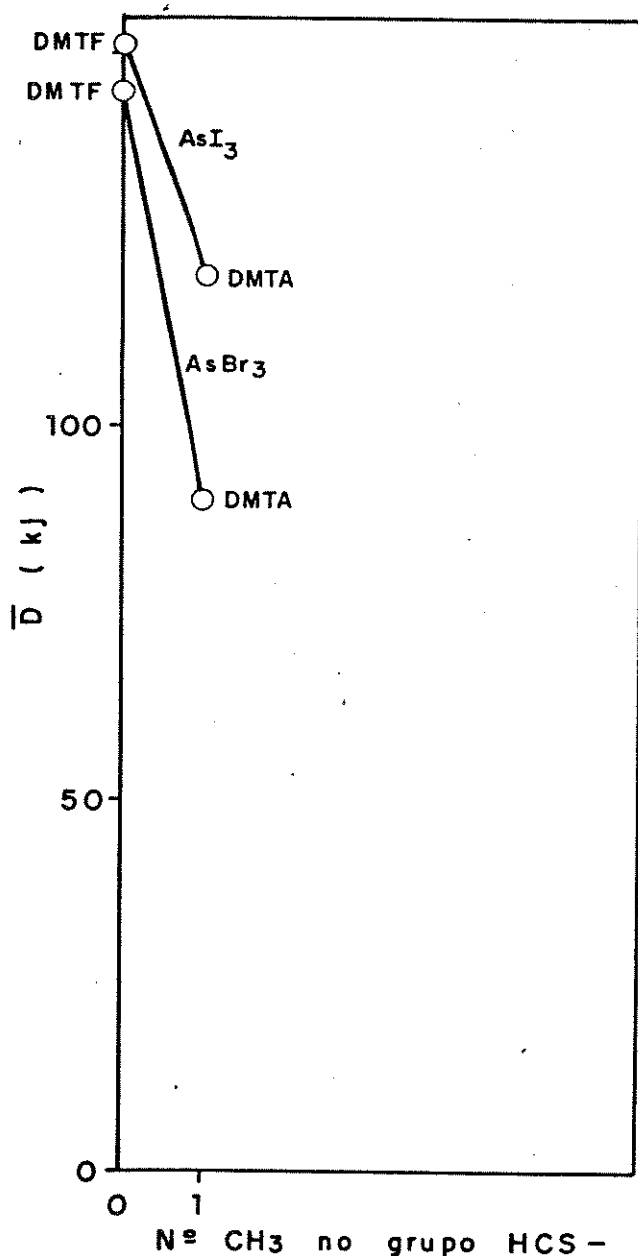


Figura 72. $\bar{D}$ (kJ) vs número de CH_3 no grupo HCS-.

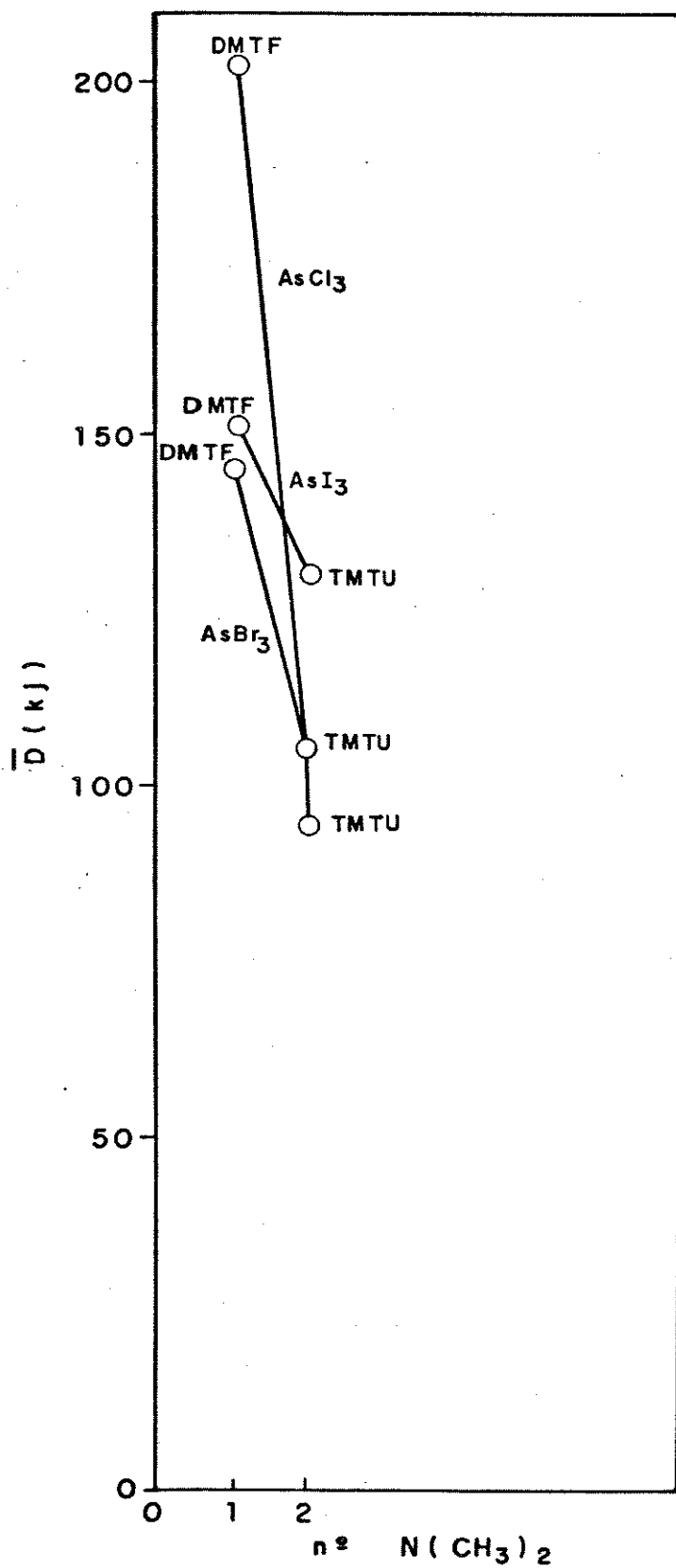


Figura 73. $\bar{D}$ (kJ) vs número de $N(CH_3)_2$.

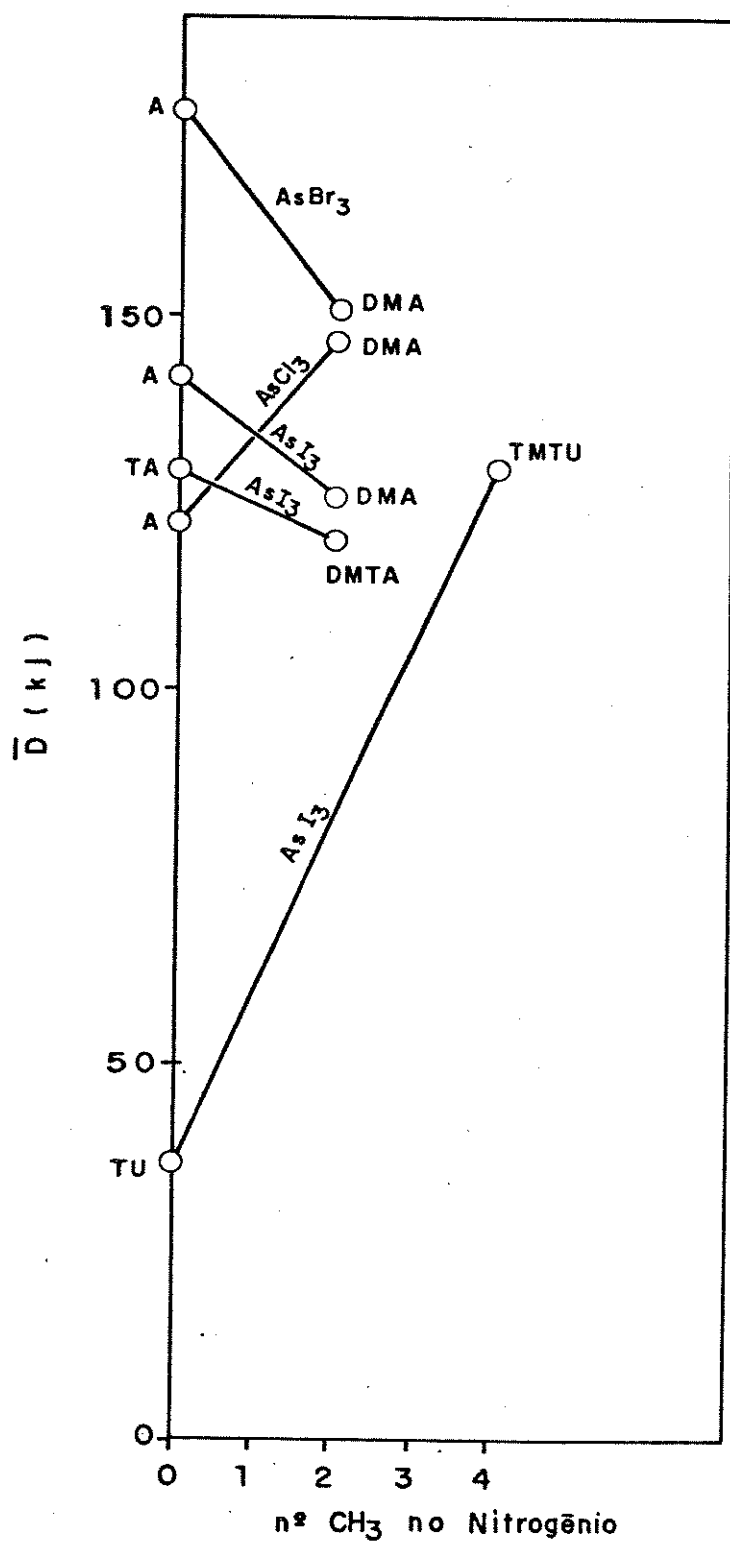


Figura 74. $\bar{D} \text{ (kJ)}$ vs número de CH_3 no nitrogênio.

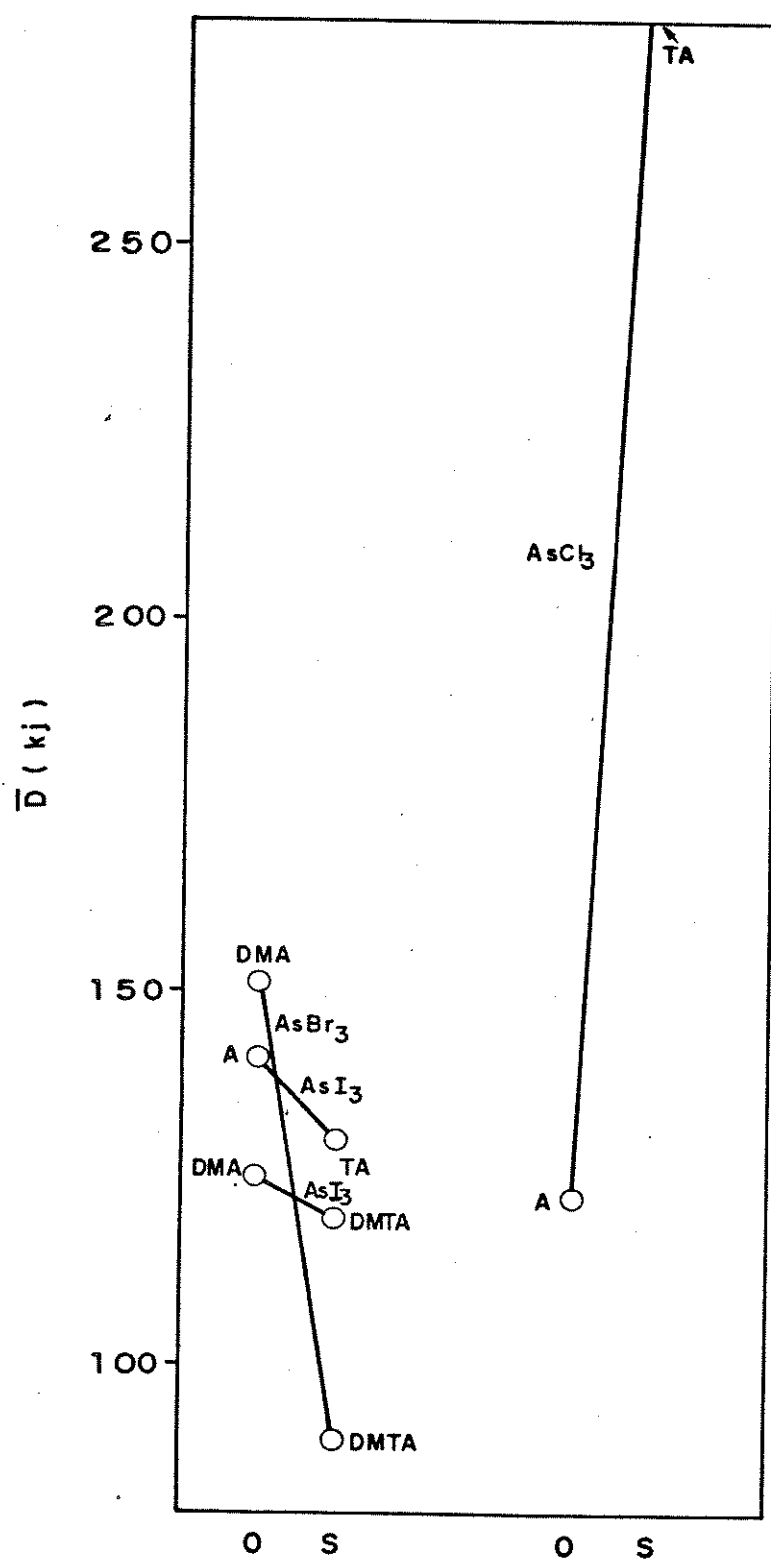


Figura 75. $\bar{D}$ (kJ) vs tipo de átomo doador.

4.6.8.6. Correlação de $\Delta_f H^\ominus(\text{aduto}(s))$ e $\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}(s,l))$

A figura 76 mostra a correlação linear obtida ao graficarmos $\Delta_f H^\ominus(\text{aduto}(s))$ vs $\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}(s,l))$ segundo os valores da tabela 22, para adutos da mesma estequiometria e do mesmo tipo (148).

Apesar de dispormos de poucos compostos para este tipo de correlação (5 adutos), verificamos que eles seguem a equação:

$$\Delta_f H^\ominus(\text{AsI}_3.L) = (0,54 \pm 0,01) \Delta_f H^\ominus(L) - 117,66 \pm 7,32 \quad \text{eq. (10)}$$

com um fator de correlação $r = 0,9653$. Estes resultados foram obtidos aplicando o programa de mínimos quadrados do apêndice B.

Correlações lineares entre $\Delta_f H^\ominus(\text{aduto}(s))$ e $\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}(s,l))$ foram encontradas para uma série de adutos(148). A correlação linear obtida para os adutos de triiodeto de arsênio considerados, confirma as estimativas de $\Delta_f H^\ominus$ para DMTF(1) e a DMTA(s).

Tabela 22. Correlação de $\Delta_f H^\ominus(\text{aduto}(s))$ e $\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}(s,l))$

Aduto	$\Delta_f H^\ominus(\text{aduto}) / \text{kJmol}^{-1}$	$\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}) / \text{kJmol}^{-1}$
AsI ₃ .TMTU	131,1	38,3
AsI ₃ .DMTA	150,0	66,6
AsI ₃ .DMTF	130,5	16,0
AsI ₃ .TU	164,8	89,15
AsI ₃ .TA	163,3	70,6

A compensação da variação de entalpia intra-molecular com a variação de entalpia inter-molecular levam a esta linearidade observada (148).

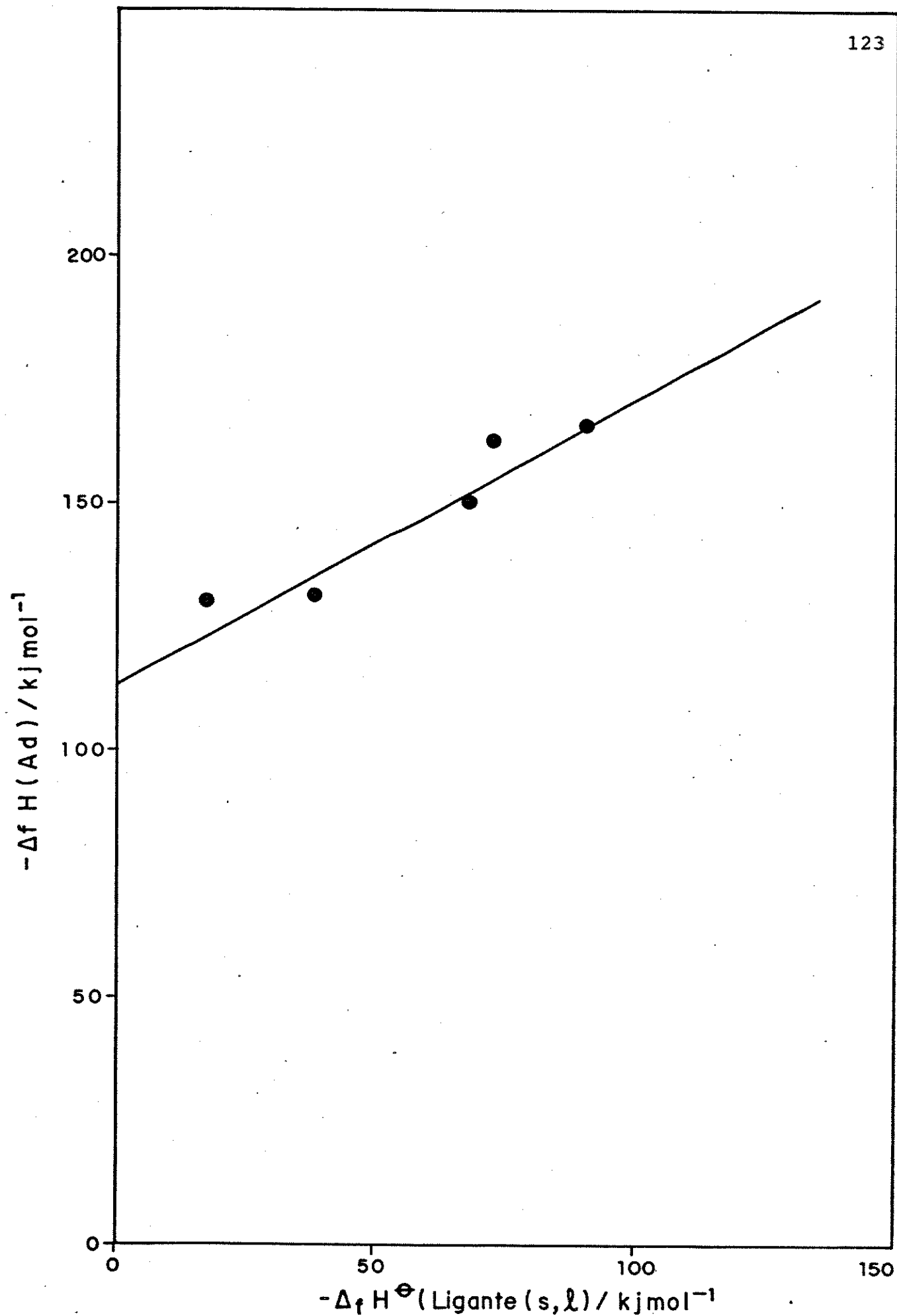


Figura 76. Correlação de $\Delta_f H^\ominus(\text{aduto})$ vs $\Delta_f H^\ominus(\text{ligante})$.

5. CONCLUSÕES

1. A interação em solução de trihaletos de arsênio (AsCl_3 , AsBr_3 ou AsI_3) e amidas (A ou DMA) ou tioamidas (TMTU, DMTA, DMTF, TU ou TA) leva a produção de adutos sólidos de fórmula geral $\text{AsX}_3 \cdot n\text{L}$. A estequiometria é confirmada por análise elementar de C, H, N e halogênio.

2. Determinação dos pontos de fusão e a análises termogravimétricas dos compostos, mostraram que os adutos sintetizados se decompõem por aquecimento. Eles não existem em fase líquida.

3. Os espectros de massa dos adutos obtidos acima e abaixo dos respectivos pontos de fusão mostram que os compostos não existem em fase de vapor.

4. Os dados dos espectros infravermelho dos adutos e ligantes confirmam a coordenação do átomo de oxigênio nas amidas e do átomo de enxofre das tioamidas, ao átomo de arsênio central.

5. O espectro infravermelho à baixa frequência possibilita a proposição da estrutura de bipirâmide trigonal para os adutos $\text{AsCl}_3 \cdot \text{L}$ e $\text{AsBr}_3 \cdot \text{L}$.

6. Pela determinação das entalpias padrão de solução de trihaletos de arsênio, ligantes e adutos nos solventes calorimétricos apropriados, foram determinados através de ciclo termodinâmico, a variação de entalpia padrão de reação $\Delta_r H^\circ$. A correlação deste parâmetro com acidez relativa leva a seguinte ordem: $\text{AsCl}_3 > \text{AsBr}_3 > \text{AsI}_3$; e para a basicidade relativa em geral obtém-se $\text{DMTF} > \text{TA} \sim \text{TMTU} > \text{DMA} > \text{A} > \text{DMTA} > \text{TU}$, para adutos da mesma estequiometria.

7. Através de ciclos termodinâmicos apropriados foram determinados os seguintes parâmetros termoquímicos: variação de

entalpia padrão de formação dos adutos ($\Delta_f H^\ominus$), variação de entalpia padrão reticular dos adutos ($\Delta_M H^\ominus$), variação de entalpia padrão de decomposição dos adutos ($\Delta_D H^\ominus$), variação de entalpia padrão média de reação em fase gasosa ($\Delta_M H^\ominus(g)$) e variação de entalpia padrão média da ligação As-O ($\bar{D}_{(As-O)}$) e As-S ($\bar{D}_{(As-S)}$).

8. A correlação dos valores de $\bar{D}_{(As-O)}$ para adutos da mesma estequiometria leva em geral à mesma ordem obtida considerando-se a donicidade do ligante: DMA > A.

9. Na correlação dos valores de $\bar{D}_{(As-O)}$ e $\bar{D}_{(As-S)}$ com a dureza ou moleza dos ácidos e bases de Lewis, para adutos de mesma estequiometria, encontra-se que as tioamidas interagem melhor na sequência $AsCl_3 > AsI_3 > AsBr_3$ ou $AsI_3 > AsBr_3 > AsCl_3$ e as amidas na sequência $AsBr_3 > AsI_3 > AsCl_3$ ou $AsBr_3 > AsCl_3 > AsI_3$. O tipo de ligação formado entre o átomo doador e o átomo aceptor parece ser importante na determinação da força relativa da interação.

10. A correlação dos valores de $\Delta_f H^\ominus$ para adutos da mesma estequiometria leva a mesma sequência da obtida para o $\Delta_f H^\ominus$ dos ligantes não coordenados: A > DMA > TU > TA > DMTA > TMTU > DMTF ou dos trialeto de arsênio não coordenados: $AsCl_3 > AsBr_3 > AsI_3$.

11. A correlação dos valores de $\bar{D}_{(As-O)}$ ou $\bar{D}_{(As-S)}$ com o número de grupos metila presentes na amida ou tioamida (substituindo átomos de hidrogênio, seja no grupo HCS- ou no grupo $-NH_2$), ou com o número de grupos $N(CH_3)_2$, mostra em geral a diminuição da força da interação com o aumento do número dos grupos metila ou $N(CH_3)_2$.

12. A correlação dos valores de $\bar{D}$ com tipo de átomo doador mostra em geral o decréscimo do valor de $\bar{D}$, ao mudarmos de oxigênio para enxofre, mantendo constante a estequiometria, trialeto de arsênio e mudando no ligante tão somente o átomo doador.

13. Correlação dos valores de $\Delta_f H^\ominus(\text{aduto}(s))$ vs os valores de $\Delta_f H^\ominus(\text{ligante}(s,l))$ leva à obtenção de uma linha reta com um fator de correlação $r = 0,9653$, para o mesmo tipo de aduto.

14. A correlação dos valores de $\Delta_D H^\ominus$ ou $\Delta_M H^\ominus$ leva em geral a mesma sequência da observada para a correlação dos valores de $\bar{D}_{(\text{As-O ou As-S})}$, para os adutos da mesma estequiometria em que se fixa o mesmo ligante ou o mesmo trihaletto de arsênio.

BIBLIOGRAFIA

1. P.O. Dunstan L. e C. Airoidi, J. Chem. Eng. Data 33, 93 (1988).
2. J.D. Smith, "The Chem. of Arsenic, Antimony and Bismuth", University of Sussex, Pergamon Press, Great Britain, vol. 2, 1973, 1.
3. R.J. Gillespie, J. Chem. Soc., 4673 (1963).
4. V. Gutmann, "Coordination Chemistry in Non-Aqueous-Solutions", Springer Verlag, New York, 1968.
5. C. Airoidi e A.P. Chagas, "A Química dos Adutos no Brasil: de 1934 a 1981", Química Nova 6, 13 (1983).
6. W.B. Jensen, "The Lewis Acid-Base Concepts", Wiley-Interscience Publication, New York, 1980, 57.
7. V. Gutmann, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction", Plenum Press, New York, 1978, 35.
8. I. Lindqvist, "Inorganic Adducts Molecules of Oxo-Compounds", Springer Verlag, West Berlin, 1963, 71.
9. H. Rhernboldt, Z. Angew. Chem. 39, 765 (1962).
10. W.B. Jensen, "The Donor-Acceptor Approach to Molecular Interaction", Plenum Press, New York, 1978.
11. K.D. Kopple, "Peptides and Amino Acids", Benjamin, New York, 1966, 1.
12. J.J. Lagowski, "The Chemistry of Non-Aqueous Solvents", Academic Press, vol. IV, 1976, 109.
13. J. Zabicky, "The Chemistry of Amides", Interscience Publishers, London, 1970, 2.
14. B.H. Loo, Y.G. Lee e Z. Yazid, Chem. Phys. Letters 8, 405 (1985).

15. F.P. Gasparo e N.H. Kolodny, J. Chem. Educ. 54, 258 (1977).
16. B.H. Loo, Chem. Phys. Letters 89, 346 (1982).
17. W. Kutzelnigg e R. Mecke, Spectr. Chem. Acta 17, 530 (1961).
18. Z.V. Zvonkova, L.I. Astakhova e V.P. Glushkova, Kristallografiya 5, 547 (1960). Chem. Abstr. 56, 12399c (1962).
19. Arabinda Ray e D.N. Sathyanarayana, Bull. Chem. Soc. Japan 45, 2712 (1972).
20. G. Durgaprasad, D.N. Sathyanarayana e C.C. Patel, Bull. Chem. Soc. Japan 44, 316 (1971).
21. Isao Suzuki, Bull. Chem. Soc. Japan 35, 1449 (1962).
22. L.P. Bataglia, A.B. Corradi, G. Pelizzi e M.E.V. Tani, J.C. S. Dalton 6, 1089 (1979).
23. J.D. Roberts e M.C. Casério, "Basic Principles of Organic Chemistry", New York, Benjamin, 1965, 647.
24. L.J. Belamy, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methnen, New York, 2ª ed., 1966, 203.
25. T. Miyazawa, T. Shimanouchi e S. Mizusima, J. Chem. Phys. 24, 408 (1956).
26. G. Kanfuman e M.J. Leroy, Bull. Soc. Chim. France, 402 (1967).
27. Ran Chand Paul, S.L. Chadha e Rajender, Indian J. Chem. 3, 364 (1965).
28. R.M. Shchelokov e col., Russian J. Inorg. Chem. 29, 766 (1984).
29. V. Gutmann e H. Czuba, Indian J. Chem. 100, 708 (1969).
30. R.C. Paul e S.L. Chadha, Indian J. Chem. 9, 175 (1971).
31. E. Lindner e H. Thasitis, Inorg. Nucl. Chem. Letters 9, 117 (1973).

32. G. Gritzner e col., J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 1193 (1981).
33. J.E. Cassidy e col., J. Chem. Soc. (A), 174 (1970).
34. A.O. Baghla e col., Polyhedro 4, 853 (1985).
35. R.K. Gosavi e C.N.R. Rao, J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 1937 (1967).
36. R.A. Bailey e T.R. Peterson, Canadian J. Chem. 46, 3119 (1968).
37. Pakinam Askalani e R.A. Bailey, Canadian J. Chem. 47, 2275 (1969).
38. K. Dauksagmüller, G. Gritzner e V. Gutmann, Inorg. Chim. Acta 18, 264 (1976).
39. G. Tagupsky, R.H. Negrotti e R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2603 (1965).
40. R.B. Penland, S. Mizushima, C. Curran e J.V. Onagliano, J. Am. Chem. Soc. 79, 1575 (1957).
41. S.K. Madan, "Coordination Chemistry of Cyclic Amides", Coordination Chemistry, Stanley Krischner Editor, Plenum Press, N.Y., 1969, 6139.
42. André J. Aartes e col., Transition Met. Chem. 3, 144 (1978).
43. A.J. Aartes e col., Bull. Soc. Chim. Belg. 85, 855 (1976).
44. M. Yamada e F. Matumoto, J. Phys. Soc. Japan 16, 1497 (1961).
45. M. Nardelli, Gazz. Chim. Ital. 87, 137 (1957).
46. M. Nardelli e I. Chierci, Ric. Sci. 29, 1733 (1959).
47. V.E. Lindner, B. Perdikatris e A. Thasitis, Z. Anorg. Allg. Chem. 67-76, 402 (1973).
48. K.J. Wynne, P.S. Pearson, M.G. Newton e J. Golen, Inorg. Chem. 11, 1192 (1972).

49. C.D. Schmulbach e Russell S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 82, 4484 (1960).
50. O. Dafert, Monatsh. 40, 313 (1919). Chem. Abstr. 14, 1312⁹ (1920).
51. G.J. Burrows e E.E. Turner, J. Chem. Soc. 119, 1448 (1921).
52. O.A. Dafert e Z.A. Melinski, Ber. 59B, 788 (1926).
53. R.T.C. Loh e W.M. Dehn, J. Am. Chem. Soc. 48, 2956 (1926).
54. M.J. Deveney e M. Webster, J. Chem. Soc. A, 1643 (1970).
55. A.D. Zorin, E.N. Karataev, I.A. Feshchenko, V.A. Peron e Yu.F. Gatilov, J. Chem. of the USSR, 515 (1985).
56. D. Biedenkapp e A. Weiss, Z. Naturforsch. 2, 194 (1968).
57. V.G. Tsvetkov, V.A. Krylov e A.E. Nikolaev, Zh. Obshch. Khim. 54, 574 (1984).
58. V.G. Tsvetkov, V.F. Kupriyanov e I.V. Rabinovich, Tr. Khim. Khim Tekhnol. 1, 83 (1974).
59. D.J. Willians e K.J. Wynne, Inorg. Chem. 17, 1108 (1978).
60. J.B. Pedley e J. Rylance, "Sussex-N P.L. Computer Analyzed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds", University of Sussex, Brighton, 1977.
61. J.B. Pedley, R.D. Nayler e S.P. Kirdy, "Thermochemical Data of Organic Compounds", 2nd ed., Chapman and Hall, London and New York, 1986.
62. J.D. Cox e G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London, 1970, 128.
63. H.A. Skinner, "Combustion Calorimetry", (S. Sunner, M. Mansson, Eds.), Pergamon Press, Oxford, 1979, cap. 11.
64. Simões, J.A.M., Química Nova 9, 152 (1986).

65. Simões, J.A.M., Rev. Port. Quim. 24, 191 (1982).
66. P.M. Burkinshaw e C.T. Mortimer, Coord. Chem. Rev. 48, 101 (1983).
67. A.P. Chagas, "Termoquímica dos Adutos Formados por Haletos da Família do Zinco e algumas Bases Orgânicas com Grupo PO ou CO", Tese de Livre-Docência, IQ-UNICAMP, 1986, 7.
68. R.M.V. Assumpção e T. Morita, "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes", Editora Edgard Blücher Ltda., São Paulo, 1968, 417.
69. Armando, J. Latourrett e O. Pombeiro, "Técnicas e Operações Unitárias em Química Laboratorial", Fundação Calouste Gul Benkian, Lisboa, 1980, 278.
70. C.D. Schmulback e R.S. Drago, J. Am. Chem. Soc. 82, 4484 (1960).
71. G.E. Oddo e U. Giachery, Gazz. Chim. Ital. 53, 56 (1923). Chem. Abstr. 17, 2402³ (1923).
72. J.C. Bailar, Am. Chem. Soc., Inorg. Synth. 1, 103 (1939).
73. P.O. Dunstan L., "Síntese e Termoquímica de Adutos de Trihaletos de Arsênio com Aminas Heterocíclicas", Tese de Livre-Docência, IQ-UNICAMP, 1985, 14.
74. A.I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", Oxford, Pergamon Press, 1973, 322.
75. W. Horwitz, P. Chichilo, P. Clifford e H. Reynolds, "Official Methods of Analysis of the Association of Agricultural Chemist", 10nd ed., 1965, p. 744.
76. Operator's Manual, 1090 B Thermal Analysis Systems (DuPont), 1983, 44.

77. Operator's Manual, 951, Thermogravimetric Analyzer (TGA) Thermal Analyzers (DuPont), 1982, 18.
78. Manual da Termobalança TGS-1, Perkin-Elmer Co., Norwalk Connecticut, U.S.A., 1974, 3-1.
79. I. Wadso, Science Tools, The LKB Instrument Journal 13, 33 (1966).
80. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics 3, 19 (1971).
81. S. Sunner e I. Wadso, Acta Chem. Scand. 13, 97 (1959).
82. H.C. Dickinson, Bull. Nat. Bur. Std. (USA) 11, 189 (1914).
83. R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfinóxido e Cloretos de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II)", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, 1976.
84. A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn, Cd e Hg(II), com N-(2-piridil)acetamida", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, 1976.
85. M. Namora Filho, "Termoquímica da interação dos haletos de Zn, Cd e Hg(II) com diacetamida", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, 1977.
86. J.A. Simoni, "Termoquímica dos adutos entre N,N-dimetilacetamida e haletos de Zn, Cd e Hg(II)", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, 1978.
87. F.P. Assunção, "Síntese, caracterização e termoquímica de adutos entre metil,N,N-dimetil e tetrametiluréia com haletos de Zn, Cd e Hg(II)", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP 1980.
88. O.A. Oliveira, "Preparação, caracterização e termoquímica de adutos entre N,N-dimetilformamida com haletos de Zn, Cd e Hg(II)", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, 1981.

89. M.R.M.C. Santos, "Estudo termoquímico de adutos de uréia com haletos de Zn, Cd e Hg(II)", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP 1978.
90. M.L.C.P. Silva, "Termoquímica de adutos de ligantes heterocíclicos com cloretos de Zn, Cd e Hg ", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP, 1985.
91. G.L. Rolim, "Termodinâmica da interação do cloreto de Zn com N,N-dimetilacetamida em 1,2-dicloroetano", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP, 1987.
92. Handbook of Chemistry and Physics by The Chemical Rubber Co., 53rd, 1972.
93. M.A. Baldwin, A.M. Kirkien-Komasiewicz, A.G. London, A. Maccoll e D. Smith, J. Chem. Soc. (B), 34 (1968).
94. M.A. Baldwin, A.M. Kirkien, A.G. London e A. Maccoll, Org. Mass Spectrometry 4, 81 (1970).
95. A. Maccoll, L.J. Haynes, A.G. London e A. Kirkien-Komasiewicz, Org. Mass Spectrom. 1, 743 (1968).
96. P. Brown, J. Am. Chem. Soc. 90, 1213 (1968).
97. A.G. London e K.S. Webb, Org. Mass Spectrometry 12, 283 (1977).
98. E. Henderson e I.P. Fisher, Trans. Faraday 63, 1342 (1967).
99. H. Budzikiewicz e R. Pesch, Org. Mass Spectrom. 9, 861 (1974).
100. G.E. Manoussakis, E.D. Micromastoras e C.A. Tsipis, Anorg. Allg. Chem. 403, 87 (1974).
101. Ran Chaand Paul, S.C. Ahluwalia e S.S. Pahil, Indian J. of Chem. 3, 300 (1965).
102. M.R. Udupa, Thermochimica Acta 60, 115 (1983).

103. R.A. Bailey e W.J. Tangredi, J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 2221 (1976).
104. H. Akaiwa, H. Kawamoto e M. Abe, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1763 (1972).
105. R. Parran e J.E. House, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 2219 (1972).
106. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York, 2nd, 1970, 209.
107. G. Yagupsky, R.H. Negrotti e R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2603 (1965).
108. Arabinda Ray e D.N. Sathyanarayana, Bull. Chem. Soc. Japan 47, 729 (1974).
109. R.G. Hayter e F.S. Humiee, Inorg. Chem. 2, 304 (1963).
110. R.R. Iyengar, D.N. Sathyanarayana e C.C. Patel, J. Inorg. Nucl. Chem. 34, 1088 (1972).
111. M. Schafer e C. Curran, Inorg. Chem. 5, 265 (1966).
112. B.H. Loo e Y.G. Lee, Chem. Phys. Letters 120, 530 (1984).
113. A. Yamagushi e col., J. Am. Chem. Soc. 5, 527 (1958).
114. S. Basso, J.A. Costamgna e R. Levitus, J. Inorg. Chem. 31, 1797 (1969).
115. S.L. Holt e R.L. Carlin, J. Am. Chem. Soc. 86, 3017 (1964).
116. G. Durgaprasad, D.N. Suthyanarayana e C.C. Patel, Spectrochim. Acta 28(A), 2311 (1972).
117. C. Airoidi, "Adutos de amidas com tricloreto de antimônio e bismuto: síntese, caracterização e termoquímica", Tese de Livre-Docência, IQ-UNICAMP, 1979, 57.
118. Kaiarne, Jensen e Perhalf dan Nielsen, Acta Chem. Scand. 20, 597 (1966).

119. R.J. Gillespie, J. Chem. Soc., 4673 (1963).
120. E.L. Muetterertis e R.A. Schunn, Q. Rev. Chem. Soc. 20, 245 (1966).
121. M. Webster e S. Kerts, J. Chem. Soc. A, 836 (1971).
122. R. Hulme e J. Souton, J. Chem. Soc. A, 2448 (1968).
123. D.J. Williams e R.J. Wynne, Inorg. Chem. 17, 1108 (1978).
124. E.A. Guggenheim, "Elements of Chemical Thermodynamics", 2nd ed., The Royal Institute of Chemistry (London), 1970.
125. J. Muslowska e K. Cedzynsha, J. Mol. Struct. 19, 521 (1973).
126. J.D. Cox e Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press, London, 1970, 590.
127. M. Ducrôs, J.F. Grusen e H. Sannies, Therm. Acta 36, 39 (1980).
128. A. Shibata, Sh. Yamashita e T. Yamashita, Bull. Chem. Soc. Japan 55, 2814 (1982).
129. S. Inagaki, S. Murata e M. Sakyama, Bull. Chem. Soc. Japan 55, 2808 (1982).
130. Luis Alfonso Torres Gomez e Raphael Sabbah, Thermochimica Acta 52, 67 (1982).
131. R. Sabbah e L.A. Torres Gomes, Elsevier Scientific Publ. Comp., Amsterdam, Printed in the Netherlands, 1981, 285.
132. T.F. Vasil'eva, E.N. Zhil'tsova e A.A. Vvedenskii, Russ. J. Phys. Chem. 46, 315 (1972).
133. V.M. Petrov e L.E. Snadler, Russ. J. Phys. Chem. 49, 1649 (1975).
134. A. Airoidi, A.P. Chagas e O.A. Oliveira, J. Chem. Thermodyn., 15, 153 (1983).

135. A.V. Ablov, T.B. Konunova-Frid e V.A. Palkin, Russian J. Inorg. Chem. 5, 747 (1960).
136. A.V. Ablov e T.B. Konunova-Frid, Russian J. Inorg. Chem. 8, 582 (1960).
137. A.V. Ablov, Z.P. Burnusheva e T.B. Konunova, Russian J. Inorg. Chem. 10, 1243 (1965).
138. G.L. Squires, "Practical Physics", McGraw-Hill Publishing Company Limited, London, 1968.
139. E.M. Pugh e G.H. Winslow, "The analysis of physical measurements", Addison-Wesley, Reading, Massachusetts, 1966.
140. J.W. Wilson e I.J. Worrall, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1357 (1969).
141. A.S. Gonçalves, A.P. Chagas e C. Airoidi, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 159 (1979).
142. J.C. de Queiroz, C. Airoidi e A.P. Chagas, J. Chem. Soc. Dalton Trans., 1103 (1985).
143. R. Schmid, Journal of Solution Chemistry 12, 135 (1983).
144. R.G. Pearson, J. Chem. Educ. 45, 581 (1968).
145. R.G. Pearson, J. Chem. Educ. 45, 643 (1968).
146. R.G. Pearson, Chemistry in Britain, 103 (1967).
147. M. Zackussion, Acta Chem. Scand. 15, 1785 (1960).
148. A.R. Dias e col., J. Org. Chem. 335, 71 (1987).

APÊNDICE A

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 + \text{sol}$
(25% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
20,48	11,30	28,1336
31,08	17,14	42,9774
32,87	18,13	45,4784
40,32	22,25	55,7545

$$\Delta_1 H^\ominus = -250,47 \pm 0,46 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{TMTU} + \text{sol}$
(AsCl_3)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
11,66	11,30	1,6880
17,66	17,14	2,4432
18,71	18,13	2,5555
20,20	19,61	2,7946

$$\Delta_2 H^\ominus = 14,30 \pm 0,21 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TMTU(s)} + \text{sol}$ (25% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
1,61	0,57	1,0679
1,80	0,67	1,2560
5,12	1,80	3,3979
43,24	13,79	26,0763
47,12	15,02	28,3789

$$\Delta_3 H^\ominus = -189,01 \pm 0,04 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot 1,5\text{DMTA}$
+ sol (25% EA em EtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
1,87	0,56	1,0989
3,20	0,95	1,8815
5,19	1,54	3,0506
9,03	2,69	5,3085

$$\Delta_6 H^\ominus = -197,56 \pm 0,01 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo 1,5 DMTA +
sol (25% EA em EtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
11,032	7,13	2,9268
14,182	9,16	3,6527
15,57	10,06	4,1195
18,33	12,17	4,9566

$$\Delta_4 H^\ominus = 40,65 \pm 0,25 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo AsCl_3 +
sol (DMTA)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,92	7,13	20,5670
16,61	9,16	26,4961
18,23	10,06	29,0021
22,05	12,17	35,1125

$$\Delta_5 H^\ominus = -288,69 \pm 0,16 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot 2\text{TU} + \text{sol}$ (25% EA em EtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,23	1,27	2,8504
4,76	1,43	3,2144
5,60	1,68	3,7814
8,76	2,63	5,8679
12,82	3,84	8,5875

$$\Delta_6 H^\ominus = -223,80 \pm 0,36 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $2\text{TU} + \text{sol}$ (25% EA em EtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
15,43	10,14	1,4969
40,04	26,28	3,7047
42,46	27,89	3,9328
45,11	29,63	4,1737

$$\Delta_4 H^\ominus = 14,12 \pm 0,07 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 + \text{sol}$ (TU)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
47,68	26,28	74,9508
50,56	27,89	79,1046
53,71	29,63	84,5981
73,18	40,37	115,6269

$$\Delta_5 H^\ominus = -285,43 \pm 0,60 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \text{TA} + \text{sol}$ (10% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
10,06	3,92	2,8129
17,68	6,89	4,9293
20,71	8,07	5,8332
25,28	9,85	7,0686
30,74	11,98	8,7065
43,37	16,91	12,0552

$$\Delta_3 H^\ominus = -71,79 \pm 0,25 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 + \text{sol}$ (10% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
29,62	16,33	43,7189
57,96	31,97	85,5485
69,11	38,12	101,9669
101,12	55,78	149,5384
102,32	56,44	150,7525

$$\Delta_1 H^\ominus = -267,58 \pm 0,21 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{TA} + \text{sol}$ (AsCl_3)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,28	16,34	2,2713
24,02	31,97	4,4062
28,64	38,12	5,2762
41,91	55,78	7,6719
42,41	56,44	7,8118

$$\Delta_2 H^\ominus = 13,81 \pm 0,02 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMTF} + \text{sol}$ (10% DEA em AcTa)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,03	1,49	1,4285
10,56	3,91	3,7696
11,76	4,35	4,1684

$$\Delta_3 H^\ominus = -95,11 \pm 0,6 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 + \text{sol}$ (10% DEA em AcTa)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
14,73	8,13	22,0192
80,22	21,05	56,5259
82,43	45,47	122,1345

$$\Delta_1 H^\ominus = -268,65 \pm 0,25 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{DMTF} + \text{sol}$ (AsCl_3)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,09	4,59	0,8431
7,24	8,12	1,4338
39,45	44,25	7,8287
40,54	45,47	7,8287

$$\Delta_2 H^\ominus = 17,46 \pm 0,14 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \text{DMA} + \text{AcTa}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,15	3,03	2,2775
21,39	7,96	5,9774
25,25	9,40	7,0083
30,02	11,18	8,4296

$$\Delta_6 H^\ominus = 75,06 \pm 0,21 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{DMA} + \text{AcTa}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,90	14,80	1,0225
23,64	27,13	1,8190
34,16	39,21	2,6285
42,96	49,31	3,4025

$$\Delta_4 H^\ominus = 6,81 \pm 0,06 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 + \text{sol(DMA)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
49,90	27,14	8,8811
71,08	39,20	12,8307
89,39	49,31	16,0478
109,73	60,53	19,8792

$$\Delta_5 H^\ominus = -32,73 \pm 0,07 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 \cdot \text{A} + \text{AtOH}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
16,65	6,92	1,0707
17,32	7,20	1,1175
18,32	7,62	1,1897
19,36	8,05	1,2572

$$\Delta_6 H^\ominus = -15,56 \pm 0,04 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsCl}_3 + \text{AtOH}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
13,33	7,90	6,0376
20,21	11,14	8,4962
55,56	30,64	23,3572
76,63	42,27	32,2207
125,26	69,09	52,6637

$$\Delta_5 H^\ominus = -76,23 \pm 0,00 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{A} + \text{sol}$
(AsCl_3)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,67	7,90	1,1891
6,59	11,15	1,6595
18,10	30,64	4,5757
24,97	42,27	6,3134
40,81	69,08	10,3194

$$\Delta_4 H^\ominus = 14,95 \pm 0,01 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3\cdot\text{TMTU} + \text{sol}$ (20% DEA em AtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
9,65	2,16	4,1212
11,69	2,62	4,9891
17,09	3,82	7,2533
21,96	4,91	9,3280
30,21	6,76	12,9017

$$\Delta_6 H^\ominus = -190,45 \pm 0,22 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{TMTU} + \text{sol}$ (20% DEA em AtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
10,36	7,84	2,0071
10,72	8,11	2,1050
12,23	9,25	2,4024
19,58	14,81	3,8448
23,56	17,82	4,6015

$$\Delta_4 H^\ominus = 25,87 \pm 0,05 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 + \text{sol}$ (TMTU)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
24,67	7,84	19,7801
25,52	8,11	20,5285
29,13	9,25	23,4643
46,62	14,81	37,5526
56,10	17,82	45,0372

$$\Delta_5 H^\ominus = -253,08 \pm 0,23 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTA} + \text{sol}$ (25% EA em AtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
1,15	0,27	0,7616
2,76	0,66	1,8814
3,27	0,78	2,2075
5,00	1,19	3,3679
10,30	2,46	6,9621

$$\Delta_3 H^\ominus = -283,11 \pm 0,23 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 + \text{sol}$ (25% EA em AtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
5,99	1,90	6,2265
12,87	4,09	13,4780
13,08	4,15	13,6800
10,49	3,33	10,9740
3,46	1,09	3,5920

$$\Delta_1 H^\ominus = -329,44 \pm 0,24 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{DMTA} + \text{sol}$ (AsBr_3)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,22	4,08	0,9913
4,29	4,15	1,0053
3,44	3,33	0,8027
1,13	1,09	0,2627

$$\Delta_2 H^\ominus = 24,22 \pm 0,04 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot \text{TMTU} + \text{sol (10\% EA em H}_2\text{O)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
10,17	1,73	3,1929
11,23	1,91	3,5129
12,29	2,09	3,8378
17,05	2,90	5,3193

$$\Delta_3 H^\ominus = -183,74 \pm 0,23 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 + \text{sol (10\% EA em H}_2\text{O)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
27,75	6,09	13,9991
28,93	6,35	14,6048
43,10	9,46	21,7420
47,66	10,46	23,9793
87,21	19,14	44,1661

$$\Delta_1 H^\ominus = -230,27 \pm 0,30 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{TMTU} + \text{sol (AsI}_3\text{)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,05	6,09	0,7272
8,40	6,35	0,7604
12,51	9,46	1,1573
13,83	10,46	1,2425
25,31	19,14	2,2870

$$\Delta_2 H^\ominus = 11,98 \pm 0,05 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTA} + \text{sol}$ (20% DEA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,23	0,76	0,8596
5,40	0,97	1,0974
7,33	1,31	1,4496

$$\Delta_3 H^\ominus = -113,60 \pm 0,02 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 + \text{sol}$ (20% DEA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
11,39	2,50	3,9940
27,43	6,02	9,6186
31,28	6,87	10,8848

$$\Delta_1 H^\ominus = -159,13 \pm 0,43 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{DMTA} + \text{sol}$ (AsI_3)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
2,58	2,50	0,5074
5,10	4,94	1,0030
6,21	6,02	1,3113
7,08	6,86	1,3541
7,23	7,01	1,4129

$$\Delta_2 H^\ominus = 20,43 \pm 0,38 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMTF} + \text{sol}$ (25% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
43,67	10,82	20,2569
44,54	11,03	20,6505
53,73	13,31	25,0346
55,52	13,75	25,8008
56,70	14,04	26,2765

$$\Delta_3 H^\ominus = -187,50 \pm 0,18 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{DMTF} + \text{sol}$ (25% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
8,95	10,04	0,8479
12,56	14,09	1,2083
13,24	14,85	1,2754
26,82	30,08	2,5438
33,82	37,93	3,2329

$$\Delta_1 H^\ominus = 8,51 \pm 0,02 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 + \text{sol}$ (DMTF)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
31,58	10,04	27,3394
44,31	14,08	38,3995
46,74	14,86	40,4704
94,65	30,08	82,1848
119,34	37,93	103,4166

$$\Delta_2 H^\ominus = -272,80 \pm 0,15 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot \text{A} + \text{sol (15\% EA em H}_2\text{O)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
16,67	4,46	5,9673
28,08	7,51	10,0624
35,89	9,60	12,8212
38,27	10,24	13,7103
43,73	11,70	15,6706

$$\Delta_6 H^\ominus = -133,84 \pm 0,08 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{A} + \text{sol (15\% EA em H}_2\text{O)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
5,33	9,02	1,4640
8,45	14,31	2,3169
9,76	16,53	2,6706
10,72	18,15	2,9186
23,61	39,97	6,4623

$$\Delta_4 H^\ominus = 16,16 \pm 0,02 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 + \text{sol (A)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
28,41	9,03	23,3934
44,99	14,30	37,0146
52,01	16,53	42,8096
57,10	18,15	103,5299

$$\Delta_5 H^\ominus = -259,00 \pm 0,02 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TA} + \text{sol}$ (10% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
9,23	2,30	1,8762
13,97	3,48	2,7962
19,19	4,78	3,9028
24,52	6,11	4,9839
31,95	7,96	6,5098

$$\Delta_6 H^\ominus = -81,57 \pm 0,19 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $2\text{TA} + \text{sol}$ (10% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
7,05	4,69	1,8149
20,75	13,81	5,1660
24,59	16,37	6,2342
26,28	17,52	6,6629
33,55	22,33	8,5012
48,22	32,09	12,2069

$$\Delta_4 H^\ominus = 38,00 \pm 0,09 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 + \text{sol}$ (TA)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
14,76	4,69	12,9501
43,45	13,81	38,1199
51,48	16,36	45,0044
70,26	22,33	61,5872
100,98	32,09	88,6842

$$\Delta_5 H^\ominus = -276,02 \pm 0,50 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot 2\text{TU} + \text{sol}$ (10% EA em AtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
2,19	0,47	1,2648
3,79	0,81	2,1889
15,80	3,38	9,1173
15,86	3,40	9,1699
37,86	8,12	21,8097

$$\Delta_6 H^\ominus = -268,49 \pm 0,42 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $2\text{TU} + \text{sol}$ (10% EA em AtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
6,93	4,55	0,5775
12,29	8,07	1,0027
17,81	11,70	1,4901
23,81	15,64	1,9923
29,30	19,25	2,4294
43,12	28,32	3,4995

$$\Delta_4 H^\ominus = 12,51 \pm 0,07 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 + \text{sol}$ (TU)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,88	4,09	12,0430
25,40	8,07	23,7954
36,80	11,07	34,5251
48,98	15,57	45,8599
60,56	19,25	56,9247
89,11	28,32	83,3576

$$\Delta_5 H^\ominus = -294,77 \pm 0,25 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 \cdot \text{DMA} + \text{Acta}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
5,57	1,38	0,8647
8,35	2,07	1,3032
13,43	3,34	2,1039
15,37	3,82	2,3900
21,39	5,32	3,3519

$$\Delta_6 H^\ominus = 62,88 \pm 0,09 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{DMA} + \text{Acta}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,92	14,83	1,0225
15,10	17,33	1,1900
17,61	20,21	1,3945
21,89	25,12	1,7334
50,29	57,72	3,9891

$$\Delta_4 H^\ominus = 6,91 \pm 0,00 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsBr}_3 + \text{sol (DMA)}$

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
54,55	17,33	4,6880
63,61	20,21	5,3816
79,06	25,12	6,7365
181,63	57,72	15,4762

$$\Delta_5 H^\ominus = - 26,81 \pm 0,05 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação da entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot \text{DMTF} + \text{sol}$ (20% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
5,15	0,96	0,8959
7,67	1,44	1,3523
9,32	1,75	1,6420
15,02	2,82	2,6481

$$\Delta_3 H^\ominus = -93,69 \pm 0,25 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação da entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 + \text{sol}$ (20% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
75,50	16,57	26,2289
95,80	21,03	33,0485
130,79	28,71	45,1138
186,23	40,87	64,7945

$$\Delta_1 H^\ominus = -157,97 \pm 0,38 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação da entalpia padrão de dissolução do processo $\text{DMTF} + \text{sol}$ (AsI_3)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
14,77	16,57	1,3227
21,03	21,03	1,6792
25,60	28,71	2,2927

$$\Delta_2 H^\ominus = 7,98 \pm 0,00 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação da entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot \text{TU} + \text{sol}$ (10% DEA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
9,58	1,80	2,4460
34,04	6,40	8,6688
45,18	8,50	11,5200
55,89	10,51	14,3035

$$\Delta_6 H^\ominus = -135,80 \pm 0,17 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação da entalpia padrão de dissolução no processo $\text{TU} + \text{sol}$ (10% DEA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
7,67	10,08	2,1921
8,75	11,50	2,5845
9,85	12,94	2,8777
10,56	13,87	3,0991
13,79	18,12	4,0470

$$\Delta_4 H^\ominus = 22,27 \pm 0,10 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação da entalpia padrão de dissolução no processo $\text{AsI}_3 + \text{sol}$ (TU)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
45,89	10,07	17,6244
52,26	11,47	20,1985
58,94	12,94	22,6623
63,20	13,87	24,2786
82,55	18,12	31,9056

$$\Delta_5 H^\ominus = -175,58 \pm 0,25 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{AsI}_3 \cdot \text{TA} + \text{sol}$ (20% EA em AtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
14,34	2,70	6,0511
15,42	2,91	6,5396
16,98	3,20	7,2028
17,43	3,28	7,3550
27,73	5,23	11,8037

$$\Delta_6 H^\ominus = -225,05 \pm 0,32 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução do processo $\text{TA} + \text{sol}$ (20% EA em AtOH)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
2,09	2,79	0,4158
6,23	8,29	1,1678
7,92	10,54	1,4770
9,84	13,09	1,8575

$$\Delta_4 H^\ominus = 14,13 \pm 0,08 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução no processo $\text{AsI}_3 + \text{sol}$ (TA)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,70	2,79	7,6496
37,79	8,29	22,6512
48,00	10,53	28,9145
59,66	13,09	35,7691

$$\Delta_5 H^\ominus = -273,68 \pm 0,36 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução no processo $\text{AsI}_3 \cdot \text{DMA} + \text{sol}$ (10% DEA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,51	2,30	1,9469
17,51	3,22	2,6983
17,81	3,28	2,7796
47,54	8,21	6,9490
44,06	8,75	7,1105

$$\Delta_3 H^\ominus = -83,08 \pm 0,83 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução no processo $\text{AsI}_3 + \text{sol}$ (10% DEA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
37,92	8,32	11,5466
104,81	23,00	31,8316
124,58	27,34	37,9074
132,32	29,04	40,1866
189,38	41,56	57,5162

$$\Delta_1 H^\ominus = -138,45 \pm 0,06 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução no processo $\text{DMA} + \text{sol}$ (AsI_3)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
7,25	8,32	1,9076
20,04	23,41	5,3625
23,82	27,34	6,3752
25,30	29,04	6,7700

$$\Delta_2 H^\ominus = 23,20 \pm 0,11 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução no processo $\text{AsI}_3 \cdot \text{A} + \text{sol}$ (10% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
12,67	2,46	2,9107
20,26	3,94	4,6443
25,02	4,86	5,7744
27,75	5,39	6,3751
37,66	7,32	8,6229

$$\Delta_6 H^\ominus = -118,13 \pm 0,19 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução no processo $\text{A} + \text{sol}$ (10% EA em H_2O)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
4,63	7,84	2,0235
4,84	8,19	2,1358
5,32	9,01	2,3473
5,37	9,09	2,3427
6,34	10,73	2,7593

$$\Delta_4 H^\ominus = 25,87 \pm 0,08 \text{ (kJ/mol)}$$

Variação de entalpia padrão de dissolução no processo $\text{AsI}_3 + \text{sol}$ (A)

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	Q_{obs}/J
35,68	7,83	13,3447
37,31	8,19	14,0121
41,07	9,01	15,2666
41,45	9,10	15,5595
48,90	10,73	18,2421

$$\Delta_5 H^\ominus = -170,34 \pm 0,30 \text{ (kJ/mol)}$$

APÊNDICE B

01 . LBL LUIZ	31 . RCL IND 85	61 . RCL 89
02 . 0	32 . RCL IND 81	62 . ÷
03 . STO 83	33 . X (*)	63 . STO 91
04 . STO 81	34 . STO + 88	64 . RCL 83
05 . STO 84	35 . GTO 01	65 . RCL 82
06 . STO 86	36 . LBL 02	66 . ÷
07 . STO 87	37 . RCL 82	67 . STO 92
08 . STO 88	38 . RCL 84	68 . RCL 83
09 . RCL 82	39 . X	69 . RCL 92
10 . STO 85	40 . RCL 83	70 . X
11 . LBL 01	41 . X^2	71 . 2
12 . RCL 81	42 . -	72 . X
13 . RCL 82	43 . STO 89	73 . CHS
14 . -	44 . RCL 86	74 . RCL 84
15 . X = 0?	45 . RCL 84	75 . +
16 . GTO 02	46 . X	76 . STO 85
17 . 1	47 . RCL 83	77 . RCL 92
18 . STO + 81	48 . RCL 88	78 . X^2
19 . RCL IND 81	49 . X	79 . RCL 82
20 . STO + 83	50 . -	80 . X
21 . RCL IND 81	51 . RCL 89	81 . RCL 85
22 . X^2 (X^2)	52 . ÷	82 . +
23 . STO + 84	53 . STO 90	83 . STO 93
24 . 1	54 . RCL 82	84 . RCL 87
25 . STO + 85	55 . RCL 88	85 . STO 94
26 . RCL IND 85	56 . X	86 . RCL 88
27 . STO + 86	57 . RCL 83	87 . RCL 91
28 . RCL IND 85	58 . RCL 86	88 . X
29 . X^2	59 . X	89 . 2
30 . STO + 87	60 . -	90 . X

91 . CHS	119. RCL 82	147. RCL 84
92 . STO + 94	120. 2	148. X
93 . RCL 86	121. -	149. RCL 83
94 . RCL 90	122. $\div$	150. X^2
95 . X	123. STO 95	151. -
96 . 2	124. RCL 82	152. STO 85
97 . X	125. 1/X	153. RCL 82
98 . CHS	126. STO 85	154. RCL 87
99 . STO + 94	127. RCL 92	155. X
100. RCL 9 1	128. X^2	156. RCL 86
101. X^2	129. RCL 93	157. X^2
102. RCL 84	130. $\div$	158. -
103. X	131. RCL 85	159. RCL 85
104. STO + 94	132. +	160. X
105. RCL 83	133. STO x 95	161. SQRT
106. RCL 90	134. RCL 95	162. STO 85
107. X	135. SQRT	163. RCL 82
108. RCL 91	136. STO 95	164. RCL 88
109. X	137. RCL 82	165. X
110. 2	138. 2	166. RCL 83
111. X	139. -	167. RCL 86
112. STO + 94	140. RCL 93	168. X
113. RCL 90	141. X	169. -
114. X^2	142. 1/X	170. RCL 85
115. RCL 82	143. RCL 94	171. $\div$
116. X	144. X	172. STO 97
117. STO + 94	145. STO 96	173. BEEP
118. RCL 94	146. RCL 82	174. END