

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

SÍNTESE, CARACTERIZAÇÃO E TERMOQUÍMICA
DE ADUTOS ENTRE METIL, N,N'-DIMETIL
E TETRAMETILURÉIA COM HALETOS DE
ZINCO, CÁDMIO E MERCÚRIO-II

FRANCISCO PEREIRA ASSUNÇÃO

TESE DE DOUTORAMENTO

ORIENTADOR: PROF. DR. CLAUDIO AIROLDI

CAMPINAS (SP) - 1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A

minha mãe (em memória)

minha irmã Ilma
pelo incentivo e apoio
desde os primeiros anos
de escolaridade

meu pai e irmãos

minha esposa
por reconhecimento
e gratidão

meus filhos Suzane e Anderson

AGRADECIMENTOS

Agradeço sinceramente:

- ao Prof. Dr. Claudio Airoidi, pela escolha do tema e orientação neste trabalho;
- à Universidade Federal do Pará, pela oportunidade oferecida;
- à Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas;
- ao Reitor da Universidade Federal do Pará, Prof. Dr. Aracy Amazonas Barreto;
- ao Vice-Reitor da Universidade Federal do Pará, Prof. Geraldo de Assis Guimarães;
- ao Prof. Harry Serruya, pelo apoio antes e durante a realização deste curso;
- ao Prof. Dr. Roberto Rodrigues Coelho, pela confiança;
- ao Prof. José Glauco R. Tostes, pela atenção e incentivo constante;
- ao Prof. Dr. Pedro L.O. Volpe, pela ajuda nas medidas de pressão de vapor da tetrametiluréia;
- à Coordenação do Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e depois ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pelas bolsas concedidas;
- à Financiadora Nacional de Estudos e Projetos (FINEP), pelo auxílio financeiro concedido;
- ao Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, pelas sugestões;
- aos colegas Otom A. de Oliveira, Celso U. Davanzo, José A. Simoni e José C. Queiroz, pelas discussões;
- às amigas e colaboradoras constantes, Luci Martins Viana e Maria Lucia;
- à Sra. Neuza C. Moraes, Srta. Cássia R. Rigoletto e José A. Carvalho, pela dedicada ajuda técnica;
- à Diretoria do Colégio Técnico Conselheiro Antonio Prado (COTICAP), pelo uso do calorímetro de combustão;
- ao Sr. William Kalaf, pela paciência durante o serviço datilográfico;
- aos professores e funcionários do Instituto de Química UNICAMP, que direta ou indiretamente prestaram colaboração.

RESUMO

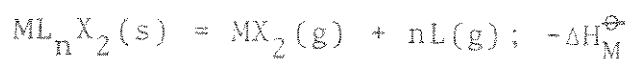
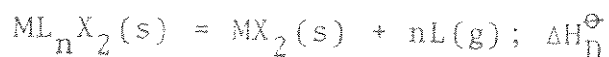
As reações dos haletos de zinco, cádmio e mercúrio com os ligantes metiluréia (MU), N,N'-dimetiluréia (DMU) e tetrametiluréia (TMU) produziram os seguintes adutos: ZnL_2X_2 , MLX_2 (M = Cd, Hg) (X = Cl, Br e L = MU, DMU e TMU), $M(TMU)_2I_2$ (M = Zn, Cd), $Cd(DMU)_3Br_2$ e $Hg(DMU)_2Cl_2$. Estes adutos foram caracterizados por análise elementar, pontos de fusão, medidas de condutância, termogravimetria, espectros na região do infravermelho e espectro de massa.

A partir dos valores das entalpias padrão de dissolução dos haletos, ligantes e adutos em solventes calorimétricos apropriados, calculou-se a entalpia padrão da reação.



Para a obtenção das entalpias padrão de formação dos adutos (ΔH_f^\ominus) utilizou-se os valores de ΔH_R^\ominus e foi necessário determinar as entalpias padrão de formação da DMU e MU, as quais foram obtidas através de calorimetria de combustão.

Foram calculadas as entalpias padrão ΔH_D^\ominus e ΔH_M^\ominus referentes às equações abaixo; para tanto, necessitou-se determinar a en



talpia padrão de vaporização da TMU e as entalpias padrão de sublimação da DMU e da MU.

Os dados térmicos, aliados aos espectros de massa dos adutos, sugerem que possivelmente estes compostos não existam, pelo menos em quantidades apreciáveis, no estado gasoso. Porém, pôde-se estimar a entalpia da ligação metal-oxigênio, baseando-se no fato de que este modo de coordenação ocorreu com os três ligantes, conforme comprovaram os dados de infravermelho.

O parâmetro ΔH_R^\ominus possibilitou estabelecer-se a ordem de basicidade $TMU > DMU > MU$ e a de acidez dos metais $Zn > Cd > Hg$.

SUMMARY

The reactions of zinc, cadmium and mercury halides with the ligands methylurea (MU), N,N'-dimethylurea (DMU) and tetramethylurea (TMU) yielded the following adducts: ZnL_2X_2 , MLX_2 ($M = Cd, Hg$) ($X = Cl, Br$ and $L = MU, DMU$ and TMU), $M(TMU)_2I_2$ ($M = Zn, Cd$), $Cd(DMU)_3Br_3$ and $Hg(DMU)_2Cl_2$. These adducts were characterized by elemental analyses, melting points, conductance measurements, thermogravimetric, infra red spectra and mass spectra.

From the values of standard enthalpies of dissolution of the halides, ligands and adducts in suitable calorimetric solvents, the standard enthalpy of the reaction was calculated:



For the obtention of the standard enthalpies of formation (ΔH_f^\ominus) of the adducts ΔH_R^\ominus values were used. It was also necessary to determine the standard enthalpies of formation of DMU and MU, which were obtained by means of combustion calorimetry.

The standard enthalpies, ΔH_D^\ominus and ΔH_M^\ominus , for the equations below were also calculated, however, it was necessary to deter-



mine the standard enthalpy of vaporization of TMU and the standard enthalpies of sublimation of DMU and MU.

The thermal data in conjunction with the mass spectra of the adducts suggest that possibly these compounds do not exist, at least in appreciable amounts in the gaseous phase. However, the enthalpy of the metal-oxygen bond was estimated, based on the fact that this mode of coordination has occurred with these three ligands, in agreement with the infra red results.

The ΔH_R^\ominus parameter establishes the order of basicity, $TMU > DMU > MU$, and the acidity order of the metals, $Zn > Cd > Hg$.

ÍNDICE

	pág.
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	9
3. PARTE EXPERIMENTAL	10
3.1. Solventes	10
3.2. Reagentes	11
3.3. Preparação dos adutos	14
3.4. Análises Elementares	20
3.5. Determinações dos intervalos de fusão	23
3.6. Medidas de condutância	24
3.7. Termogravimetria	25
3.8. Espectrofotometria na região do Infravermelho ...	25
3.9. Espectrometria de massa	26
3.10. Medidas de pressão de vapor da tetrametiluréia ..	26
3.11. Medidas das Energias Internas de Combustão da N, N'-dimetiluréia e da Metiluréia	28
3.12. Medidas das Entalpias de Fusão e Vaporização da N,N'-dimetiluréia e da Entalpia de fusão da Metil uréia	31
3.13. Medidas das Capacidades Caloríficas da N,N'-dime- tiluréia e da Metiluréia em fase sólida e líquida	33
3.14. Medidas Calorimétricas em Solução	34
4. CÁLCULOS, RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1. Estimativas e combinações de erros	41
4.2. Símbolos, Notações e Convenções	43
4.3. Análises Elementares	44
4.4. Intervalos de Fusão	44

	pág.
4.5. Condutância	48
4.6. Análise Termogravimétrica	50
4.7. Espectros na região do Infravermelho	64
4.8. Espectros de Massa	81
4.9. Entalpias dos Processos de Dissolução	83
4.9.1. Determinação de Entalpia Padrão de Reação Ácido-Base	95
4.10. Entalpia Padrão de Formação da N,N'-dimetiluréia e da Metiluréia	103
4.11. Entalpia Padrão de Formação dos Adutos	114
4.12. Entalpia Padrão de Vaporização da Tetrametiluréia	114
4.13. Entalpia de Sublimação da N,N'-dimetiluréia e da Metiluréia	119
4.14. Entalpia Padrão de Decomposição dos Adutos	136
4.15. Entalpia Reticular dos Adutos	137
5. CONCLUSÕES	145
6. APÊNDICE A	148
7. APÊNDICE B	165
8. APÊNDICE C	167
9. REFERÊNCIAS	169

ÍNDICE DE FIGURAS

	pág.
Figura 1. Estrutura da tetrametilurêia	3
Figura 2. Estrutura da N,N'-dimetilurêia e da metilurêia.	3
Figura 3. Estrutura do aduto $\text{Cd}(\text{MU})\text{Cl}_2$	4
Figura 4. Sistema de vácuo/ N_2	15
Figura 5. Aparelho para destilação de amônia	24
Figura 6. Aparelho para medida de pressão de vapor	27
Figura 7. Calorimetria de combustão	29
Figura 8. Bomba de combustão	29
Figura 9. Parte básica do Calorímetro Exploratório Dife- rencial	32
Figura 10. Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1 ..	35
Figura 11. Ampolas	38
Figura 12. Curvas termogravimétricas de adutos com cloreto e brometo de mercúrio	60
Figura 13. Curva termogravimétrica do $\text{Cd}(\text{TMU})\text{Br}_2$	61
Figura 14. Curvas termogravimétricas de adutos com cloreto e iodeto de cádmio	62
Figura 15. Curvas termogravimétricas de adutos de brometos de zinco e cádmio	63
Figura 16. Banda CO para TMU e no aduto $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{I}_2$	68
Figura 17. Banda de estiramento NH na DMU e no aduto $\text{Zn}(\text{DMU})_2\text{Br}_2$	73
Figura 18. Banda de estiramento CO para a MU e no aduto $\text{Cd}(\text{MU})\text{Br}_2$	79
Figura 19. Espectro de massa do aduto $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2$ a 60°C .	84
Figura 20. Espectro de massa do aduto $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2$ a 120°C .	84
Figura 21. Espectro de massa do aduto $\text{Hg}(\text{TMU})\text{Cl}_2$ a 60°C ..	85
Figura 22. Espectro de massa do aduto $\text{Cd}(\text{TMU})\text{Br}_2$ a 110°C .	85
Figura 23. Espectro de massa do aduto $\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2$ a 40°C ..	86
Figura 24. Espectro de massa do aduto $\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2$ a 80°C ..	86
Figura 25. Efeito térmico da dissolução de $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$ em me- tanol	89
Figura 26. Gráfico da variação de entalpia observada ver- sus número de moles de $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$	94

	pág.
Figura 27. Gráfico utilizado para a estimativa de ΔH_R^\ominus para compostos com Trimu	102
Figura 28. Gráfico de combustão de uma amostra de DMU ...	109
Figura 29. Gráfico de log P versus 1/T para a TMU	117
Figura 30. Curvas de transição para a fusão do Índio e da MU	124
Figura 31. Curva obtida na vaporização da DMU	125
Figura 32. Gráfico utilizado para o cálculo de C_p pelo método de O'Neill	130
Figura 33. Exemplos de curvas utilizadas para a determinação de C_p da DMU	132

ÍNDICE DE TABELAS

	pág.
Tabela 1. Entalpias de solução do THAM em 100 ml de ácido clorídrico 0,1 M a 298 K	37
Tabela 2. Dados analíticos para sais e ligantes	45
Tabela 3. Dados analíticos para os adutos	46
Tabela 4. Pontos de fusão de sais e ligantes	47
Tabela 5. Resultados das medidas de condutância dos adutos	49
Tabela 6. Resultados das análises termogravimétricas (primeira etapa)	58
Tabela 7. Resultados das análises termogravimétricas (segunda etapa)	59
Tabela 8. Números de onda e atribuições das bandas para TMU, DMU e MU	66
Tabela 9. Números de onda observados para adutos com TMU	69
Tabela 10. Números de onda observados para adutos com DMU	74
Tabela 11. Números de onda observados para adutos com MU.	77
Tabela 12. Resultados das variações de entalpia da dissolução de $HgCl_2$ em metanol	91
Tabela 13. Resultados das variações de entalpia da dissolução estequiométrica da DMU em solução de $HgCl_2$	92

	pág.
Tabela 14. Resultados das variações de entalpia da dissolução de $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$ em metanol	93
Tabela 15. Resultados das entalpias das dissoluções e de reação ácido-base	97
Tabela 15a. Valores de ΔH_R^\ominus estimados gráficamente para adutos com TriMU	101
Tabela 16. Dados obtidos na calibração do calorímetro de combustão	107
Tabela 17. Dados de uma experiência de combustão da DMU .	108
Tabela 18. Resultados para a combustão da DMU	110
Tabela 19. Resultados para a combustão da MU	111
Tabela 20. Entalpias de formação e de sublimação dos sais e de formação dos ligantes	115
Tabela 21. Resultados de pressão de vapor da TMU	119
Tabela 22. Dados obtidos na calibração da DSC com Índio .	122
Tabela 23. Resultados para a fusão e vaporização da DMU e fusão da MU	126
Tabela 24. Dados utilizados para o cálculo de ΔH_V^\ominus da MU .	129
Tabela 25. Resultados das medidas de capacidades caloríficas da DMU e MU	131
Tabela 26. Resumo de parâmetros termoquímicos para a DMU e MU	133
Tabela 27	
e 28. Dados para o cálculo de $C_p(g)$ para DMU e MU ..	135
Tabela 29. Entalpias padrão de formação, de decomposição e reticular dos adutos	138
Tabela 30. Resumo dos parâmetros termoquímicos e de <u>infra</u> vermelho dos adutos	143

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

pm	=	picometro
λ	=	comprimento de onda
$\Delta\nu$	=	variação de frequência
\oplus	=	designa função padrão
ΔH^{\oplus}	=	variação de entalpia padrão
ΔH_R^{\oplus}	=	variação de entalpia padrão de reação ácido-base
ΔH_f^{\oplus}	=	entalpia padrão de formação
ΔH_M^{\oplus}	=	entalpia padrão reticular
ΔH_D^{\oplus}	=	entalpia padrão de decomposição
ΔH_{fus}^{\oplus}	=	entalpia padrão de fusão
ΔH_v^{\oplus}	=	entalpia padrão de vaporização
ΔH_{sub}^{\oplus}	=	entalpia padrão de sublimação
C_p^{\oplus}	=	capacidade calorífica padrão à pressão constante
T	=	temperatura absoluta
K	=	Kelvin
R	=	constante universal dos gases
ΔU	=	variação de energia interna
q	=	calor
w	=	trabalho
kJ	=	quilo-Joule
TMU	=	tetrametiluréia
TriMU	=	trimetiluréia
DMU	=	N,N'-dimetiluréia
MU	=	metiluréia
TMTU	=	tetrametiltiouréia
milieq	=	miliequivalentes
P	=	pressão
n	=	número de moles
μ	=	potencial químico
s	=	sólido
l	=	líquido
g	=	gás
ξ	=	grau de avanço de reação
nm	=	nanometro
t	=	tempo

1. INTRODUÇÃO

Os metais Zinco, Cádmi \bar{c} o e Mercúrio estão situados no grupo IIB da tabela periódica. No estado de oxidação (II) os seus íons adquirem configuração eletrônica d^{10} . Nesta configuração, ao formarem compostos de coordenação, não há efeito de campo cristalino (1) e possivelmente devido a este fato menor atenção tem sido dada ao estudo de adutos com estes elementos (1). Outro aspecto relevante diz respeito ao comportamento químico diferente destes elementos, sendo zinco e cádmio similares, enquanto mercúrio é bastante diferente (2). O zinco(II) é considerado um ácido duro (3) e tem tendência a formar fortes ligações químicas com ligantes contendo fluor e oxigênio (2) que são bases duras (3). Situação contrária a esta é apresentada pelo mercúrio que é considerado um ácido mole (3), tendo por conseguinte tendência a formar compostos de coordenação com ligantes contendo halogênios, nitrogênio, fósforo e enxofre (2) que são bases moles (3). O cádmio(II) apresenta comportamento intermediário entre zinco(II) e mercúrio(II).

A interação ácido-base de Lewis, também chamada interação doador-receptor, entre duas espécies neutras, leva à formação de um aduto (4).

As amidas têm suscitado, desde há muito tempo, grande interesse no estudo de sistemas biológicos, pois são substâncias importantes na química das proteínas (5). Por outro lado as amidas, como substâncias doadoras, vem também sendo bastante investigadas, pois apresentam o nitrogênio (base mole) e o oxigênio (base dura) como sítios de coordenação e os adutos formados com estas substâncias (amidas) são relativamente estáveis (6).

Nesta parte introdutória será dada mais ênfase aos adutos de zinco, cádmio e mercúrio com os ligantes tetrametiluréia (TMU), N,N'-dimetiluréia (DMU) e metiluréia (MU), com a finalidade de propiciar meios para o entendimento dos compostos que serão descritos nesta tese.

A tetrametiluréia é um dos poucos derivados da uréia que é líquida à temperatura ambiente. Este fato é devido a falta de associações por pontes de hidrogênio envolvendo os hidrogênios do nitrogênio amídico, que normalmente existe nas amidas (7). Esta amida é solúvel em todas as proporções em água e em solventes orgânicos comuns (7). Estas características têm proporcionado grandes aplicações desta substância, quer como meio de reação ou até como solvente para titulações ácido-base (8). O comportamento químico da TMU atuando como ligante caracteriza-se pelo fato de que sempre no aduto formado a ligação ocorre através do oxigênio (9,10,11,12), pois os nitrogênios estão praticamente impedidos devido aos efeitos estéricos dos grupos metilas (figura 1). Existem na literatura evidências (13,14) de que o esqueleto $C_2NC(O)NC_2$ da molécula da TMU seja planar; no entanto, estudos de raios-X efetuados com a tetrametiltiouréia (TMTU) (15) mostraram que na molécula desta substância (TMTU) cada átomo de nitrogênio está 75 pm acima do plano dos três átomos de carbonos adjacentes a ele. Admitindo-se que as moléculas de TMU e TMTU sejam semelhantes pode-se supor que o nitrogênio da TMU também não esteja no plano (6). Caso a molécula da TMU não tenha o esqueleto $C_2NC(O)NC_2$ planar a capacidade doadora desta substância será menor do que a prevista para uma estrutura planar (6).

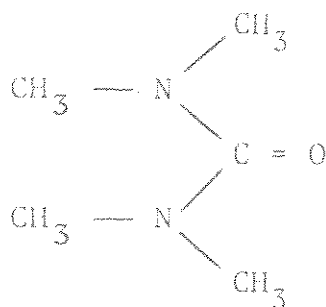


Figura 1. Estrutura da tetrametilurêia.

A metilurêia e a N,N'-dimetilurêia são sólidas à temperatura ambiente, sendo as associações por pontes de hidrogênio os fatores que favorecem tal estado físico. Dependendo do valor da umidade relativa do ar estas substâncias tornam-se deliquescentes (16). Para uma umidade relativa do ar acima de 63,5% (16) a DMU apresenta deliquescência; já para a MU este limite é 70% (16).

Estudos de infravermelho indicaram que as estruturas mais prováveis para a DMU (17) e MU (18) são as apresentadas na figura 2, onde é de se esperar que as moléculas destas substâncias sejam semelhantes às da urêia e tenham estruturas aproximadamente planares (17,18). Nestas substâncias verifica-se uma diminuição de impedimento estérico dos grupos metilas comparados com a TMU e este fato pode favorecer a coordenação pelo nitrogênio; no entanto, são poucos os trabalhos existentes na literatura que citam a possibilidade de tal coordenação.

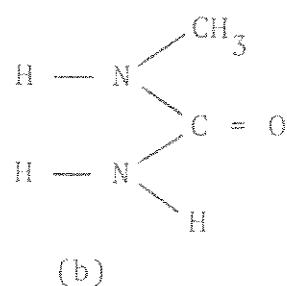
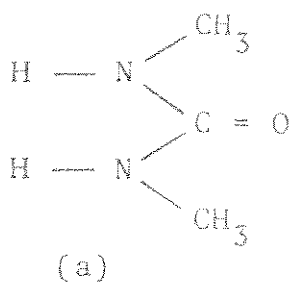


Figura 2. a) N,N'-dimetilurêia e b) Metilurêia.

Na literatura existe, principalmente a partir de 1960, um número considerável de trabalhos sobre o estudo de adutos envolvendo os ligantes TMU, DMU e MU. Observa-se que a maioria destes adutos apresentam elementos de transição como receptores. No estudo de tais adutos com os referidos elementos, verifica-se que o objetivo dos autores foi voltado principalmente para aspectos estruturais e para a discriminação das posições de coordenação nos citados ligantes.

Para a metiluréia o trabalho pioneiro foi o de M. Nardelli e L. Goghi (19) que estabeleceram por difração de raios-X parâmetros cristalográficos para os compostos $\text{Cd}(\text{MU})_n\text{X}_2$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ e I e $n = 1$ e 2). Logo em seguida Nardelli e col (20) estabeleceram a estrutura do composto $\text{Cd}(\text{MU})\text{Cl}_2$. A estrutura octaédrica proposta por estes autores para este composto encontra-se representada na fig. 3, onde se observa a coordenação pelo oxigênio.

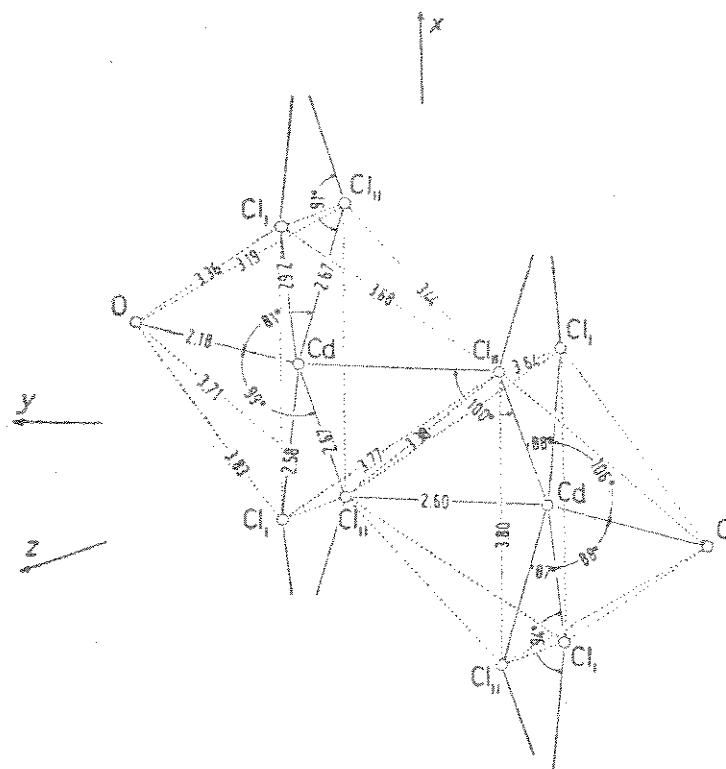


Figura 3. Estrutura do aduto $\text{Cd}(\text{MU})\text{Cl}_2$.

Dando continuidade a estudos estruturais através de difração de raios-X, Nardelli e Coghi (21) estabeleceram séries de compostos isoestruturais entre vários adutos. Entre os compostos estudados encontram-se os de zinco e cádmio, de estequiometria 1:6, com a metilurêia. Estes autores verificaram que $Zn(MU)_6Br_2$ foi isoestrutural com os compostos $M(MU)_6Br_2$ ($M = Mg, Co, Ni$ e Cu), encontrando o mesmo para $Zn|MU|_6(NO_3)_2$ e $Cd|MU|_6(NO_3)_2$, que foram isoestruturais com $M|MU|_6(NO_3)_2$ ($M = Mn, Co, Ni$ e Cu).

Trabalhos contendo a DMU e sais dos elementos de interesse desta tese, surgiram só após a década de cinquenta. Entre estes citam-se o trabalho de Stonestreet e col (22) e o de Greenwood e col (23). No primeiro trabalho encontra-se, entre os demais compostos, o aduto $Cd(DMU)_6(ClO_4)_2$ que foi caracterizado por análise elementar, ponto de fusão, medidas de condutância e infravermelho. Pelos dados de infravermelho os autores concluíram que a coordenação, nos compostos estudados, ocorreu pelo oxigênio da carbonila. O segundo trabalho foi feito com a finalidade de verificar por qual sítio da DMU iria ocorrer a coordenação. Entre os adutos estudados encontra-se o composto $Cd(DMU)_2Cl_2$ que analisado pelo infravermelho apresentou, coordenação pelo oxigênio (23) e o composto duplo $|DMU.BF_3|_2CdCl_2$ para o qual os resultados parecem indicar que a DMU coordena-se ao BF_3 pelo átomo de nitrogênio (23).

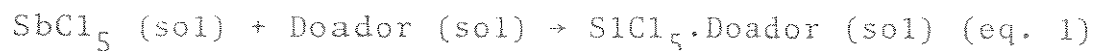
Com a tetrametilurêia o primeiro trabalho (1961) visando estabelecer correlação entre forças doadoras de amidas, através de dados termoquímicos foi o de M. Zackrisson (24). Neste trabalho, de caráter qualitativo, foram usados como receptores $SbCl_5$ e $SnCl_4$ e como doadores as amidas $(CH_3)_2NCON(CH_3)_2$ (TMU),

$\text{CH}_3\text{CON}(\text{CH}_3)_2$ (DMA), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ (DMF) e $(\text{CH}_3)_2\text{CO}$ (acetona). Foram encontradas, em solução de 1,2-dicloroetano, as seguintes ordens de forças doadoras:

TMU > DMA = DMF >> acetona e

TMU = DMA = DMF >> acetona, para SbCl_5 e SnCl_4 , respectivamente.

Em 1964 estudos termoquímicos quantitativos realizados por Olofsson (25), considerando a reação



em 1,2-dicloroetano, confirmaram a força doadora TMU > DMA.

Adutos entre SnCl_4 e uréias substituídas foram estudados por Aggarwal e Singhi (26). Os dados de infravermelho, referentes aos deslocamentos da frequência de estiramento CO em cada composto, permitiram estabelecer a seguinte ordem de força doadora:

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

Estudos subsequentes (27), usando SnBr_4 como receptor, mostraram, também através de dados de infravermelho, a ordem de força doadora:

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

Foram feitos estudos, através da equação 1 (28), das interações entre SbCl_5 e os doadores N,N'-dimetiluréia, Trimetiluréia (TriMU) e Tetrametiluréia. Pelos valores das variações de entalpia correspondente à interação com cada uma das referidas

substâncias, foi verificado que não houve diferenças consideráveis de interação que pudessem estabelecer uma sequência de força doadora entre DMU, TriMU e TMU.

Comparando-se os dados das referências 26 e 27 com o da referência 28 verifica-se uma discordância entre as forças doadoras da TMU e DMU ao ser mudada a técnica de investigação e o tipo de receptor.

Schafer e Curran (10) isolaram e caracterizaram compostos com TMTU e TMU. Entre os compostos estudados com a TMU encontram-se $Zn(TMU)_2Br_2$ e $Zn(TMU)_2I_2$. Verificaram nos espectros de infravermelho, dos mencionados compostos que o abaixamento na frequência de estiramento CO e a elevação na frequência de estiramento CN foram tão pronunciados que resultou, em cada composto, uma única banda larga. Por meio destes dados concluíram que a ligação metal-ligante ocorreu pelo oxigênio.

Barbier e col. (29) atribuíram o estiramento da ligação Cd-O no composto $Cd(DMU)_6(ClO_4)_2$ em 212 cm^{-1} . Este dado serviu de referência para as atribuições de bandas, em baixa frequência, em outros compostos com metais de transição contendo o ligante DMU e outros análogos.

Bailey e col. (30) estudaram a decomposição térmica, por análise termogravimétrica, de vários adutos com tiouréia, uréia e seus derivados. Entre os compostos estudados encontram-se $Cd(U)Cl_2$ (U = uréia), $Cd(MU)Cl_2$ e $Cd(DMU)Cl_2$. Fizeram as medidas de perda de massa tanto à pressão atmosférica como no vácuo. Para estes três compostos verificaram que a ordem de estabilidade térmica, referente à perda de massa, nas duas condições experimentais citadas anteriormente foi:



Nos compostos com tiourêia e seus derivados verificaram que houve uma alteração na ordem de estabilidade térmica quando a atmosfera do forno da termobalança foi mudada.

Popova e Stancheva (31) isolaram e caracterizaram complexos de $ZnSO_4$ com DMU e MU. Pelos espectros de infravermelho destes compostos concluíram que a coordenação ocorreu pelo oxigênio.

Estudo sobre donicidade de substâncias orgânicas doadoras, entre elas a TMU, foi feito por Water e Kantarci (32). Este estudo foi feito por espectroscopia Raman em solução de haletos de mercúrio(II). Não se teve acesso à leitura do artigo integral sobre este trabalho que poderia ser de grande importância para o caso presente.

Muksumova e col. (33) estudaram em solução aquosa a 20 e 30°C, a interação entre haletos de zinco e dimetilurêia. Os sistemas estudados foram: $ZnCl_2$ -dimetilurêia- H_2O e $ZnBr_2$ -dimetilurêia- H_2O . Nestes sistemas mostraram entre outras espécies, as existências de $ZnCl_2 \cdot 2 DMU$ e $ZnBr_2 \cdot 2 DMU$; porém fica difícil saber se se trata da N,N-dimetilurêia ou da N,N'-dimetilurêia (33).

Mais recentemente Tkaczuk e Lincoln (34) realizaram um estudo sobre a velocidade de mudança de ligantes neutros em compostos com perclorato de zinco usando como solvente CD_2Cl_2 . Utilizaram nestes estudos a técnica de ressonância nuclear magnética protônica (1H NMR) e verificaram que no composto $Zn(TMU)_4(ClO_4)_2$ a troca foi bastante rápida na escala da 1H NMR. Este fato indicou que o ligante não estava coordenado ao metal na solução utilizada.

2. OBJETIVOS

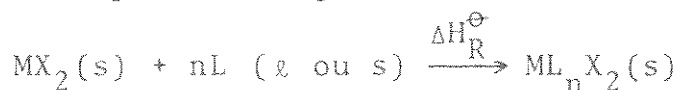
O objetivo deste trabalho foi dirigido para a continuação de um estudo sistemático que vem sendo desenvolvido neste Instituto, visando a caracterização energética de adutos formados entre haletos de zinco, cádmio e mercúrio e substâncias orgânicas doadoras, contendo oxigênio e/ou nitrogênio como átomos coordenantes.

Com este intuito destacam-se os objetivos específicos:

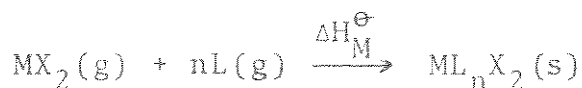
2.1. Preparar e caracterizar, por análise elementar, pontos de fusão, medidas de condutância, termogravimetria, espectroscopia no infravermelho e espectrometria de massa, adutos entre haletos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com os ligantes TMU, DMU e MU.

2.2. Obter os parâmetros, correspondentes às reações abaixo relacionadas, usando-se ciclos termodinâmicos, visando o estudo termoquímico dos adutos:

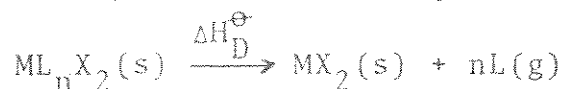
a) Entalpia de reação ácido-base em fase condensada



b) Entalpia reticular



c) Entalpia de decomposição



2.3. Calcular a entalpia padrão de formação ($\Delta H_{\text{f}}^{\ominus}$) dos adutos.

2.4. Estimar a entalpia da ligação metal-ligante.

2.5. Estabelecer correlações:

- a) entre acidez dos metais e basicidade dos ligantes.
- b) quanto à estabilidade térmica dos adutos, relativa à perda de massa, e quanto à estabilidade termodinâmica.

2.6. Verificar a existência de correlação entre os dados de infravermelho, referentes a deslocamentos de frequências, após a complexação, com os parâmetros termodinâmicos, visando-se a intensidade de interação entre os ligantes e os haletos metálicos.

2.7. Decidir, pelas técnicas usadas neste trabalho, por qual sítio dos ligantes ocorreu a coordenação aos metais.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Solventes

Os solventes utilizados foram submetidos a três tipos de tratamentos de purificação, mas seguindo-se métodos já citados na literatura (35), que sucintamente são:

3.1.1. Para fins preparativos

Álcool Etílico (QEEL). Refluxo com óxido de cálcio calcinado por seis horas e destilado; tratamento com magnésio e iodo em refluxo e destilado.

Álcool Metílico (QEEL). Tratamento idêntico ao álcool etílico.

Éter Etílico (Carlo Erba). Secagem com cloreto de cálcio e destilado; tratamento com sódio metálico, decantado e destilado.

Éter de Petróleo (Baker). Secagem com cloreto de cálcio e destilado.

Acetona (Carlo Erba). Secagem com cloreto de cálcio anidro e destilada.

Tetracloroeto de Carbono (Carlo Erba). Tratado com cloreto de cálcio e destilado; secagem com pentóxido de fósforo e destilado.

3.1.2. Para medidas de condutância

Acetona (Carlo Erba). Foi seca como no caso anterior, mas submetida a duas destilações consecutivas.

Nitrometano (Fisher). Secagem com pentóxido de fósforo e destilado duas vezes.

Álcool Etílico (QEEL). Além do tratamento feito para fins preparativos, foi destilado mais uma vez após tratamento com magnésio e iodo.

3.1.3. Para medidas calorimétricas

Álcool Etílico (QEEL) e Metílico (Carlo Erba) foram os solventes utilizados sendo apenas secos com óxido de cálcio calcinado e destilados.

3.2. Reagentes

3.2.1. Purificação dos ligantes

Tetrametilurêia (Carlo Erba), de título mínimo

99%, foi destilado a pressão reduzida (7) em uma coluna de 55 cm de comprimento, mantendo-se o líquido a destilar aquecido em banho de óleo e sob agitação constante. A fração intermediária, que destilou a ≈ 5 mmHg e com temperatura no topo da coluna de 30°C , foi recolhida e guardada em um balão contendo peneira molecular 4 \AA .

N,N'-Dimetiluréia e metiluréia (Aldrich) foram recristalizadas duas vezes em etanol anidro (36) a -5°C . As soluções foram filtradas, sob atmosfera de nitrogênio seco, e os cristais foram lavados com uma mistura gelada (1:5) de etanol e éter etílico e depois secos a vácuo durante seis horas.

3.2.2. Preparação e purificação dos sais

Procurou-se obter os sais metálicos com o maior grau de pureza possível. Alguns foram sintetizados, enquanto que outros foram obtidos a partir da purificação dos respectivos produtos comerciais. Após a obtenção de cada sal realizou-se a análise elementar.

As pesagens para todos os fins preparativos foram feitas em uma balança METTLER H54AR.

A seguir descreveremos os métodos de obtenção de cada um.

a) Cloreto de zinco. Foi preparado pelo método descrito por Hamilton e Butler (37). Borbulhou-se cloreto de hidrogênio anidro em éter etílico anidro contendo zinco metálico (Baker) granulado. Após completar a reação, a solução etérea de cloreto de zinco foi filtrada em placa porosa, sob atmosfera de nitrogênio, para eliminar o excesso de zinco. Evaporou-se o filtrado a vácuo, inicialmente a temperatura ambiente e depois se-

cou-se o sólido a 170°C durante seis horas.

b) Brometo de zinco. Carbonato de zinco (Fisher) (38) foi adicionado lentamente a 50 ml de solução a 25% de ácido bromídrico (Carlo Erba) até pH aproximadamente igual a 4. Durante a adição do carbonato o sistema foi mantido sob vigorosa agitação. A solução resultante foi filtrada para eliminar o excesso de carbonato e o filtrado foi concentrado em banho-maria. Após resfriamento deixou-se a solução por doze horas a -5°C , obtendo-se cristais que foram lavados rapidamente com éter etílico gelado e depois secos a vácuo inicialmente a temperatura ambiente e depois a 180°C por vários dias.

c) Iodeto de zinco. Foi utilizado o produto comercial PA (Carlo Erba), secando-o por aproximadamente três horas em linha de vácuo, protegido de luz.

d) Cloreto de cádmio. O produto comercial hidratado PA (Merck) foi purificado usando-se o método descrito por Christov (39). 12 g (~52 mmoles) de $\text{CdCl}_2 \cdot 2,1/2 \text{H}_2\text{O}$, foram tratados com 60 ml (~700 mmoles) de cloreto de acetila à temperatura ambiente e protegidos da umidade exterior com um tubo contendo sílica. A mistura reagente foi mantida sob agitação constante durante 6 horas. A seguir a solução foi filtrada em placa porosa, e o CdCl_2 sólido foi seco a vácuo a 70°C durante 24 horas.

e) Brometo de cádmio. Foi preparado de modo análogo ao brometo de zinco, reagindo-se carbonato de cádmio (Carlo Erba) com ácido bromídrico (Carlo Erba).

f) Iodeto de cádmio. Foi utilizado o produto comercial PA (Carlo Erba), sendo seco de modo idêntico ao análogo

de zinco.

g) Cloreto de mercúrio (Baker) e brometo de mercúrio (Fisher). Foram usados os produtos comerciais PA, secando-os a vácuo por cerca de três horas.

Além da análise elementar para os sais preparados e purificados obteve-se também espectros de infravermelho e não foi observada nenhuma banda característica da água. Os métodos analíticos utilizados serão citados no item referente às análises dos adutos.

3.3. Preparação dos adutos

Como a maioria dos reagentes são produtos sensíveis a umidade do ar, todas as preparações foram feitas em linha de vácuo, sob atmosfera de nitrogênio seco e fazendo-se as transferências de frascos, das substâncias sensíveis a umidade do ar, em camara seca. O sistema de vácuo utilizado nas preparações está esquematizado na figura 4. A bomba está ligada em K e o cilindro de nitrogênio gasoso em A. As torneiras F possuem duas vias, sendo uma para a linha de vácuo e outra para a entrada de nitrogênio seco que é obtida com um giro de 180° . Os "traps" D e J ficam mergulhados em frascos "dewar" contendo nitrogênio líquido ou gelo seco triturado. O excesso de nitrogênio sai do sistema através de um manômetro de segurança E. Entre o sistema de reação H e a linha de vácuo há um "trap" de segurança imerso em nitrogênio líquido contido no frasco "dewar" G. As conexões entre o sistema de reação e a linha de vácuo são feitas com mangueiras de borracha e tubos de plástico maleável reforçado com linhas de nylon.

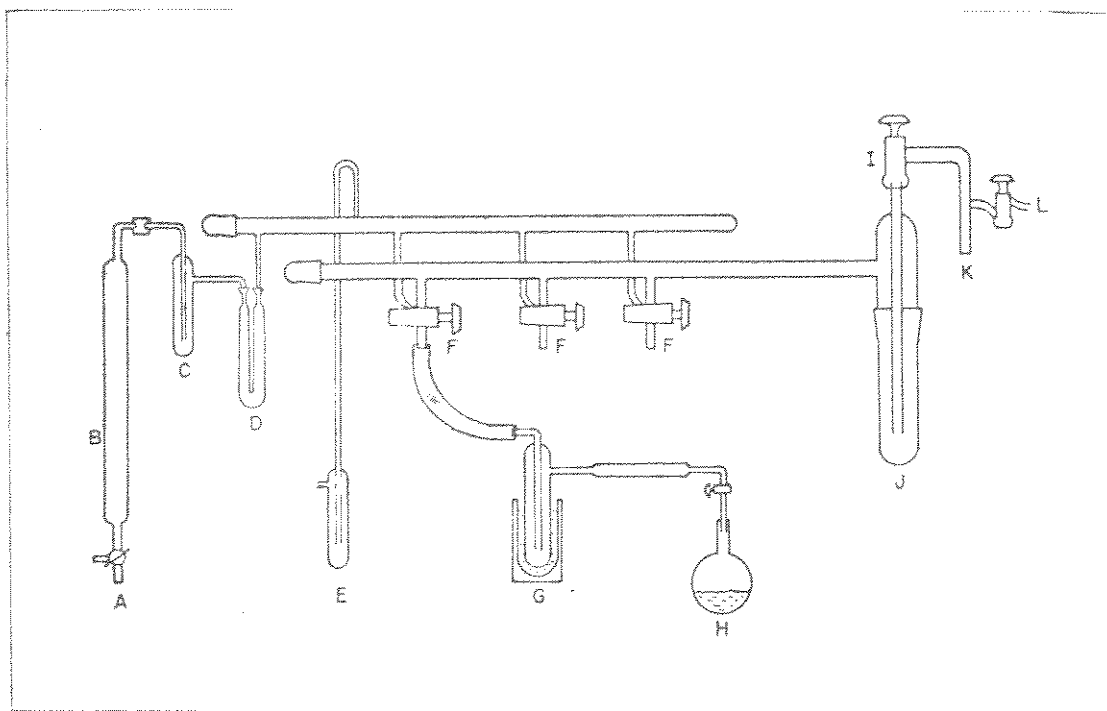


Figura 4. Sistema de vácuo/ N_2 .

Os adutos preparados não foram obtidos segundo um procedimento comum, mas podemos acrescentar que de um modo geral o isolamento foi feito dissolvendo-se os reagentes sólidos em solventes tais como: etanol e metanol anidros e posteriormente misturados. A solução resultante foi submetida a efeitos de abaixamento ou elevação de temperatura e variação de concentração. No caso de alguns adutos com TMU a síntese só foi conseguida dissolvendo-se o haleto metálico no próprio ligante e posteriores tratamentos idênticos ao caso anterior.

Foi feito esforço no sentido de se obter conjuntos de compostos com estequiometrias idênticas no sentido de facilitar as correlações com os valores obtidos dos parâmetros físicos e físicos-químicos. Portanto, a maioria dos compostos obtidos estão na proporção de 1:1 ou 1:2 (receptor:doador).

Os métodos de preparação mais detalhados dos adutos que

foram isolados serão descritos a seguir.

3.3.1. Preparação dos adutos com TMU

Zn(TMU)₂Cl₂. 1,36 g (10 mmoles) de ZnCl₂ foram dissolvidos em 50 ml de etanol à temperatura ambiente e mistura dos com 6,0 ml (=50 mmoles) de TMU, adicionados gota a gota. A solução foi agitada e concentrada até metade do volume inicial. A cristalização foi obtida a -5°C durante 48 horas. O produto foi filtrado em placa porosa, lavado duas vezes com éter etílico e seco a vácuo por várias horas.

Zn(TMU)₂Br₂ e Zn(TMU)₂I₂. Estes compostos foram preparados de modo semelhante ao caso anterior, sendo que a cris talização foi conseguida em 8 horas. Vale acrescentar que este método de preparação é diferente do já descrito na literatura (10) onde os compostos foram obtidos dissolvendo-se com aquecimento, o sal no próprio ligante e a precipitação foi induzida com a adição de éter de petróleo.

Cd(TMU)Cl₂. Várias foram as tentativas infrutíferas para obter este composto utilizando-se solventes. Em todas as sínteses, em solução, formava-se o composto, mas de este qui ometria indesejada, entre elas a de proporção de 3:2 (receptor:doador). Diante desta situação resolveu-se procurar outro método, descrito a seguir, que proporcionou bons resultados. 1,0 g (5,4 mmoles) de CdCl₂ foi dissolvido a 35°C em 20 ml (=160 mmoles) de TMU e a seguir a solução foi evaporada a vácuo, à temperatura ambiente, até a formação do composto, que ainda em presença de fase líquida, foi lavado várias vezes com éter etílico gelado e depois seco a vácuo por várias horas.

Cd(TMU)Br₂. 3,1 g (=11 mmoles) de CdBr₂ foram dissolvidos em 50 ml de etanol e misturados com 8,0 ml (=66 mmoles) de TMU. A solução foi evaporada a vácuo até um terço do volume inicial. O composto foi obtido após a solução permanecer quatro horas a -5°C. Foi filtrado rapidamente em placa porosa e lavado três vezes com tetracloreto de carbono gelado e depois seco a vácuo durante quatro horas. Procedeu-se depois a uma recristalização no mesmo solvente e posterior tratamento idêntico a situação anterior. O composto é bastante instável, à temperatura ambiente, no solvente da síntese, pois se dissolve em poucos minutos após tirá-lo da fonte fria (-5°C).

Cd(TMU)₂I₂ e Hg(TMU)Cl₂. Foram obtidos de modo similar ao do composto de cloreto de zinco. No caso do composto de mercúrio a cristalização, com rendimento favorável, só foi atingida após seis dias de permanência da solução a -5°C.

Hg(TMU)Br₂. Foram encontradas as mesmas dificuldades que no caso do composto de cloreto de cádmio. O composto foi isolado dissolvendo-se 2,4 g (6,6 mmoles) de HgBr₂ em 3 ml (=25 mmoles) de TMU e após a solução permanecer 72 horas a -5°C, foi evaporada em linha de vácuo até eliminação total do excesso de TMU.

3.3.2. Preparação dos adutos com DMU

Zn(DMU)₂Cl₂. 3,25 g (23,85 mmoles) de ZnCl₂ foram dissolvidos em 20 ml de etanol e misturados com 4,28 g (47,8 mmoles) de DMU dissolvido em 15 ml de etanol. A solução resultante foi concentrada até 2/3 do volume inicial e mantida por duas horas, sob agitação, em banho de água e gelo, quando iniciou a precipitação. O composto foi lavado duas vezes com e

tanol gelado e depois seco a vácuo por um longo período.

Zn(DMU)₂Br₂. Após várias tentativas, o composto foi isolado, partindo-se da cristalização de um produto viscoso obtido por evaporação, a vácuo, de uma solução resultante da mistura de 1,62 g (7,19 mmoles) de ZnBr₂, dissolvido em 10 ml de etanol, com 1,26 g (14,37 mmoles) de DMU dissolvida em 5 ml de etanol. O composto formado foi lavado várias vezes com uma mistura gelada (1:5) de etanol e éter etílico e depois seco a vácuo durante 6 horas.

Cd(DMU)Cl₂. Tentou-se a síntese deste composto por vários métodos, misturando-se os reagentes, dissolvidos em etanol, metanol, acetona e misturas destes com éter etílico, nas proporções de 1:1 e 1:2, e até por fusão dos reagentes em ampola selada, porém estas e outras tentativas nos mesmos solventes em baixa temperatura, foram sem êxito. Obteve-se o composto misturando-se o haleto e o ligante na proporção de 1:10. Para este procedimento misturou-se 7,7g(=87 mmoles) de DMU com 1,6 g (8,7 mmoles) de CdCl₂ dissolvidos em 80 ml de etanol. 20 minutos após a mistura ocorreu a reação. A seguir a solução foi filtrada em placa porosa e o composto obtido foi lavado duas vezes com uma mistura gelada (1:5) de etanol e éter etílico e depois seco como no caso anterior.

Cd(DMU)Br₂. Após vários ensaios, este composto foi obtido misturando-se os reagentes à temperatura ambiente e mantendo-se a mistura em baixa temperatura. Para tal, foi feita a mistura de 1,95 g (7,16 mmoles) de CdBr₂, dissolvidos em 40 ml de etanol a 40°C, com 0,63 g (7,16 mmoles) de DMU dissolvidos em 4 ml de etanol. A solução resultante foi evaporada até

aproximadamente 1/3 do volume inicial, mantendo-se a temperatura em 35°C. Depois de dez minutos ocorreu a precipitação do composto que foi filtrado em placa porosa, lavado três vezes com éter de petróleo e seco em linha de vácuo por três horas.

Cd(DMU)₃Br₂. 1 g (3,6 mmoles) do sal dissolvido em 50 ml de etanol foi misturado, a temperatura ambiente, com 3 g (34 mmoles) de DMU dissolvidos em 15 ml de etanol. A solução foi evaporada até metade do volume inicial. Após 5 minutos ocorreu precipitação do composto, que foi filtrado, lavado duas vezes com uma mistura gelada (1:5) de etanol e éter etílico e depois seco como no caso anterior. A estequiometria deste composto, fazendo-se a mistura dos reagentes a temperatura ambiente e utilizando-se soluções concentradas de ambos, foi constatada ser independente das quantidades utilizadas dos respectivos reagentes. Foram realizadas várias tentativas de síntese, inclusive em baixa temperatura, mas o composto obtido em cada caso sempre apresentava estequiometria 1:3 (receptor:doador).

Hg(DMU)Cl₂ e Hg(DMU)₂Cl₂. Foram isolados de modo semelhante ao caso anterior, sendo que os reagentes foram misturados na proporção desejada e no caso do segundo composto a precipitação foi obtida em um banho de água e gelo.

Hg(DMU)Br₂. Foi obtido, de modo idêntico ao do composto Cd(DMU)₃Br₂, misturando-se soluções etanólicas concentradas contendo os reagentes na proporção de 1:1. Foram feitos outros testes à temperatura ambiente usando-se outras proporções de reagentes mas o produto formado sempre apresentou estequiometria 1:1.

3.3.3. Preparação dos adutos com MU

Zn(MU)₂Cl₂. Muitas tentativas foram feitas para a síntese deste composto. Conseguiu-se isolá-lo, de modo idêntico ao composto de ZnBr₂ com DMU, tendo como solvente acetona.

Zn(MU)₂Br₂. 2 g (8,88 mmoles) de ZnBr₂ foram adicionados a 1,31 g (17,76 mmoles) de MU. A mistura sólida foi triturada e houve a formação de uma pasta pela adição de 0,3 ml de etanol. Em seguida adicionou-se acetato de etila até completa dissolução da pasta. A solução assim formada foi evaporada em linha de vácuo até precipitação do composto que foi seco como nos casos anteriores. Foram feitas tentativas de síntese, misturando-se os reagentes dissolvidos em solventes como etanol, metanol, acetona, clorofórmio e misturas destes com éter etílico, porém todas sem êxito. Estes testes foram feitos tanto à temperatura ambiente como em baixa temperatura, onde chegamos a deixar a mistura reagente até por 20 dias a -5°C, sem nenhum resultado.

Cd(MU)Cl₂, Cd(MU)Br₂ e Hg(MU)Br₂. Os reagentes dissolvidos em etanol e misturados na proporção de 1:4 (sal:ligante) proporcionaram a formação destes compostos similarmente ao caso do composto Hg(DMU)Br₂.

3.4. Análises Elementares

Todos os compostos preparados são sólidos. Após a obtenção, os mesmos foram rigorosamente secos antes de serem efetuadas as análises de metal, haletos e nitrogênio.

Preliminarmente efetuou-se o teste de estabilidade quanto à umidade do ar. Para isto deixou-se uma pequena porção do

composto, em um pedaço de papel de filtro, exposto a atmosfera e realizaram-se pesagens consecutivas por um período de aproximadamente duas horas. Em alguns casos somente a observação visual permitiu, logo nos primeiros minutos, caracterizar este comportamento. Os compostos $Zn(MU)_2Cl_2$ e $Zn(MU)_2Br_2$ mostraram-se muito deliquescentes.

Os frascos contendo os compostos sensíveis a umidade foram manipulados em câmara seca.

As pesagens para fins analíticos foram feitas em uma balança eletrônica Mettler ME-22. Nos casos dos compostos sensíveis à umidade as pesagens foram feitas usando-se ampolas e para as insensíveis usou-se papel de alumínio com exceção dos compostos de mercúrio, onde utilizou-se papel de filtro. Para as coletas de todas as amostras foram utilizadas pequenas espátulas de vidro.

3.4.1. Análises dos metais

Os íons $Zn(II)$, $Cd(II)$ e $Hg(II)$ foram determinados por titulação espectrofotométrica, utilizando-se um Espectrofotômetro Metrohm Herisan modelo E1009. As titulações foram feitas em pH 10 usando EDTA como complexante e Eriocromo T como indicador (40). Em todas as determinações utilizou-se solução 0,01 N de EDTA, 8 ml de solução tampão ($NH_4Cl + NH_4OH$), 4 gotas de solução aquosa do indicador e um volume total de solução a titular de 25 ml.

Análise de zinco. Esta análise foi feita pelo método de titulação direta (40), utilizando-se cerca de 10 mg do composto e em $\lambda = 665 \text{ nm}$ (41).

Análise de cádmio. Neste caso a titulação foi

feita em $\lambda = 660 \text{ nm}$ (42) por substituição de magnésio no complexo Mg - EDTA (40,43). Titulou-se inicialmente cerca de 2,5 ml de solução 0,02 M de Mg(II) e depois adicionou-se o composto de cádmio de tal forma a se obter a relação $n^\circ \text{ milieq. Mg(II)}/n^\circ \text{ milieq. Cd(II)} = 5$.

Análise de mercúrio. Foi analisado de modo idêntico ao cádmio, mas utilizando-se a relação $n^\circ \text{ milieq. Mg(II)}/n^\circ \text{ milieq. Hg(II)} = 8$, conseguiu-se melhores resultados. Devido a baixa solubilidade destes compostos, no meio titulante, houve necessidade de dissolvê-lo previamente na mínima quantidade possível de água quente ($\approx 50^\circ\text{C}$) e depois adicioná-lo à solução do complexo Mg-EDTA.

3.4.2. Análises dos haletos

Os cloretos, brometos e iodetos foram analisados por titulação potenciométrica com nitrato de prata como descrito por Vogel (44), usando-se um potenciôgrafo Metrohm Herisau modelo E 536. Os haletos de zinco e cádmio foram determinados dissolvendo-se cerca de 15 mg do composto em 25 ml de água em um bequer de 100 ml. A esta solução adicionou-se 5 ml de solução 0,05 M de ácido nítrico e titulou-se com nitrato de prata 0,025 M. Nos casos dos compostos de mercúrio não se pode utilizar o mesmo procedimento anterior, pois o mercúrio interage com o eletrodo e praticamente não ocorre dissociação dos compostos em meio aquoso (45). O procedimento utilizado neste caso foi o descrito (46): cerca de 15 mg do composto foram previamente dissolvidos em aproximadamente 10 ml de água quente ($\approx 50^\circ\text{C}$) em um bequer de 50 ml. Após resfriamento adicionou-se $\approx 3 \text{ g}$ de zinco metálico granulado PA (Baker). A solução resultante foi agitada

durante três horas, quando então foi filtrada e depois titulada como no caso precedente. Houve casos em que a adição de mais 3 a 5 ml de ácido nítrico 0,05 M favoreceu a titulação.

Os sais preparados e purificados foram analisados pelos mesmos métodos citados anteriormente.

3.4.3. Análise de nitrogênio

O nitrogênio foi determinado pelo método micro-Kjeldahl (47), sendo preparada a mistura para digestão com ~ 10 mg do composto, 2 g de sulfato de potássio PA (Fisher), 40 mg de óxido de mercúrio(II) PA (Carlo Erba). A mistura digerida foi resfriada e transferida para um aparelho de destilação esquematizado na figura 5. A amônia liberada foi recebida em uma solução de ácido bórico a 5%, onde foi titulada com solução de ácido sulfúrico 0,025 N, em presença de um indicador misto de vermelho de metila e azul de metileno.

Este método foi usado também para as análises de nitrogênio nos ligantes TMU, DMU e MU.

Em todas as análises anteriores foram feitas, em média, duas determinações.

3.5. Determinações dos intervalos de fusão

Estas determinações foram feitas ora colocando-se a amostra triturada em tubo capilar, usando-se o aparelho Unimelt Capillary Melting Point Aparatus, ora colocando-se a amostra entre lamínulas de vidro e utilizando-se um microscópio de fusão Reichert, que usa luz polarizada.

Nos casos dos compostos sensíveis à umidade utilizou-se somente o primeiro aparelho citado, preparando-se tubos capila-

res em câmara seca. As amostras foram trituradas em um almofariz de ágata e transferidas para tubos capilares que foram fechados com fitas de teflon. Os compostos que tiveram seus intervalos de fusão assim determinados foram os adutos $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{DMU})_2\text{Cl}_2$, $\text{Zn}(\text{MU})_2\text{Cl}_2$ e $\text{Zn}(\text{MU})_2\text{Br}_2$ e os ligantes DMU e MU.

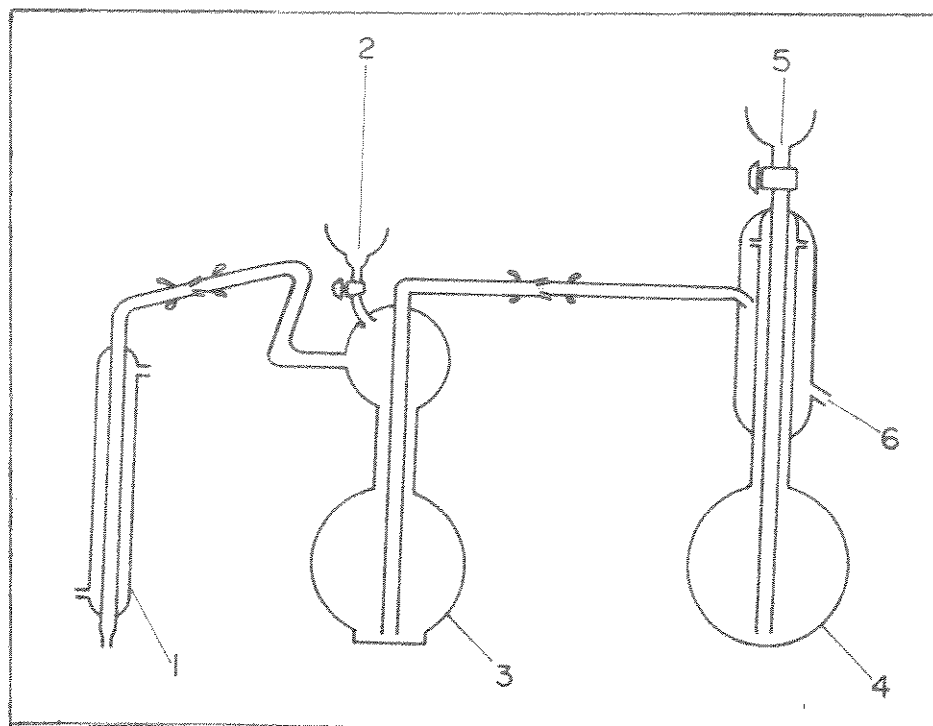


Figura 5. Aparelho para destilação de amônia. 1 - condensador, 2 - Funil para adição da amostra digerida e NaOH, 3 - Frasco de reação, 4 - Gerador de vapor, 5 - Funil para adição de água e 6 - Saída de material após destilação.

3.6. Medidas de condutância

As medidas de condutância dos adutos, em soluções milimolares, foram efetuadas a $(25,0 \pm 0,1)^\circ\text{C}$, usando-se um Konduktoskop Metrohm E 365 B, com uma cela Metrohm de constante $0,0875 \text{ cm}^{-1}$. Os solventes utilizados foram nitrometano de condutividade específica $1 \times 10^{-6} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$, acetona de condutividade específica $5 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ e etanol de condutividade específi

ca $4 \times 10^{-7} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

3.7. Termogravimetria

Para os adutos as curvas termogravimétricas foram obtidas usando-se uma termobalança Perkin-Elmer, modelo TGS-1. Para estas análises usou-se: ≈ 1 mg de amostra, que foi pesada na própria termobalança, uma taxa de aquecimento de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$. e uma atmosfera do forno consistindo de nitrogênio (White Martins) com um fluxo constante de 25 ml/min. Devido a não linearidade do termopar, todas as temperaturas de interesse, ao longo das curvas termogravimétricas foram corrigidas. Para esta correção a termobalança foi calibrada através das temperaturas Curie (TC) de várias substâncias ferromagnéticas, tais como alumel (TC = 163°C), ferro (TC = 780°C), níquel (TC = 354°C), etc.

3.8. Espectrofotometria na região do Infravermelho

Para os adutos e ligantes sólidos os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos na faixa de 4000 a 180 cm^{-1} , em um espectrofotômetro Perkin-Elmer, modelo 180, usando-se a técnica de emulsão. Na faixa de 4000 a 400 cm^{-1} utilizou-se a emulsão entre janelas de brometo de potássio, usando-se emulsão em Fluorolube LG 160 entre 4000 a 1350 cm^{-1} , e em Nujol entre 1350 a 400 cm^{-1} . Para a região de 400 a 180 cm^{-1} a emulsão em Nujol foi utilizada entre placas de polietileno.

No caso da TMU que é líquida usou-se a técnica de filmes entre janelas de brometo de potássio, na região de 4000 a 400 cm^{-1} e entre placas de polietileno na região de 400 a 180 cm^{-1} .

A calibração dos espectros foi feita utilizando-se as

bandas do poliestireno.

3.9. Espectrometria de Massa

Os espectros de massa de alguns adutos e dos ligantes foram obtidos em um espectrômetro Finnigan 1015 S/L. Para alguns adutos procurou-se obter os espectros em temperaturas acima e abaixo dos respectivos pontos de fusão.

3.10. Medidas de pressão de vapor da Tetrametiluréia

Estas medidas foram feitas usando-se um aparelho similar ao descrito por Tobey (48), que se encontra esquematizado na figura 6. O seu funcionamento, em termos gerais, é o seguinte: inicialmente com \approx 250 ml da substância líquida em estudo, contida no balão de colo longo C imerso em um banho de óleo E, faz-se vácuo através da bomba N, mantendo-se a torneira do balão de amortecimento L aberta. Registra-se a pressão medindo-se a diferença de altura da coluna de mercúrio (dHg) no manômetro I com a escala metálica J e considerando-se o valor da pressão atmosférica corrigida. O líquido é aquecido lentamente através da fonte de aquecimento F sob agitação magnética, até atingir a temperatura de ebulição, registrada pelo termômetro D. Durante a ebulição o vapor é condensado em B que é refrigerado com água fria (\approx 0°C) através de um termostato A. As medidas subsequentes são feitas introduzindo-se gradativamente nitrogênio gasoso através do tubo secante K contendo sílica-gel. Assim, após cada adição de nitrogênio gasoso, a pressão é fixada e novamente aquece-se o líquido e registra-se a temperatura de ebulição correspondente. Os "Traps" G e M, imersos em nitrogênio líquido ou gelo seco triturado, assim como o tubo H, contendo carvão ativo,

são dispositivos de segurança do sistema.

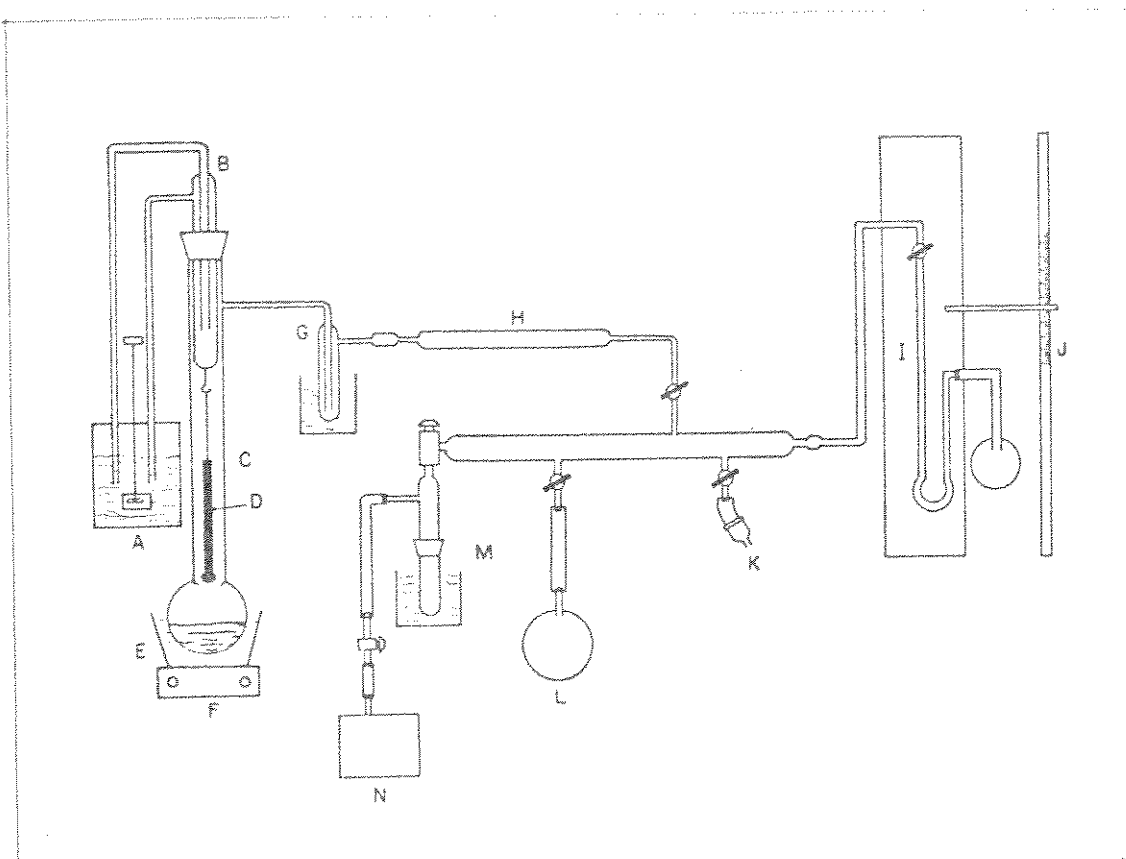


Figura 6. Aparelho para medição de pressão de vapor.

Nestas medidas a pressão do vapor foi obtida fazendo-se as devidas correções na pressão atmosférica local, que foram feitas considerando-se as condições do local da experiência, ou seja:

Altitude (A) = 693 m

Latitude (L) = $22^{\circ} 53' 29''$

Temperatura (T) = 295 K

Pressão atmosférica registrada (P_{atm}) = 715,7 mm Hg
(=95,42 KPa)

As letras A, L e T, entre parênteses, irão significar as correções correspondentes a estas condições. Os valores des

tas correções para A, L e T foram 0,116, 1,38 e 2,6 mmHg, respectivamente e foram obtidos seguindo-se instruções contidas no catálogo do barômetro (marca PRINCO) que forneceu o valor da pressão atmosférica do local (49).

Para as condições citadas obteve-se o valor da pressão atmosférica local corrigida (PAC) através da expressão (49)

$$PAC = P_{atm} - (A + L + T) \quad (\text{eq. 2})$$

Substituindo-se os devidos valores, em unidades coerentes na equação 2 obteve-se

$$PAC = 711,6 \text{ mmHg} (= 94,87 \text{ KPa})$$

Por este método de medida, quando o líquido atingir a temperatura de ebulição, a pressão do vapor (P) é igual à pressão externa. Face a isto obtem-se

$$P = PAC - dHg \quad (\text{eq. 3})$$

3.11. Medidas das Energias Internas de Combustão da N,N'-dimetiluréia e da Metiluréia

Nestas medidas utilizou-se um calorímetro com bomba estática tipo Berthelot-Mahler. Na figura 7 encontra-se esquematizado este instrumento que contém em seu interior uma bomba de combustão esquematizada na figura 8.

O corpo do aparelho 1 contém um frasco 2 com capacidade de 2,5 litros, onde usa-se água que compõe a camisa interna 7. Nesta camisa interna encontra-se imersa a bomba de combustão 3. A temperatura da água em 2 é registrada por um termômetro de Beckman 4, que fornece também, com o uso da lupa 6, as variações

de temperatura durante as reações de combustão. A temperatura da água da camisa externa 8 é fornecida pelo termômetro 5, cuja temperatura é mantida, no início de cada experiência, em cerca de $1,5^{\circ}\text{C}$ mais alta que a da água da camisa interna, fazendo-se uso para isto de um termostato que não está mostrado na figura. A agitação constante da água de 7, durante as experiências, é feita através do agitador 9 que é movido pelo motor 10.

A bomba de combustão 3 (figura 8) contém um cadinho de quartzo 11 para a coleta de resíduos incombustíveis ou para a colocação de líquidos combustíveis, os eletrodos 13 por onde é feita a passagem de corrente para o fio de ignição 12, uma válvula de entrada de oxigênio 14 e outra 15 para a saída de gases.

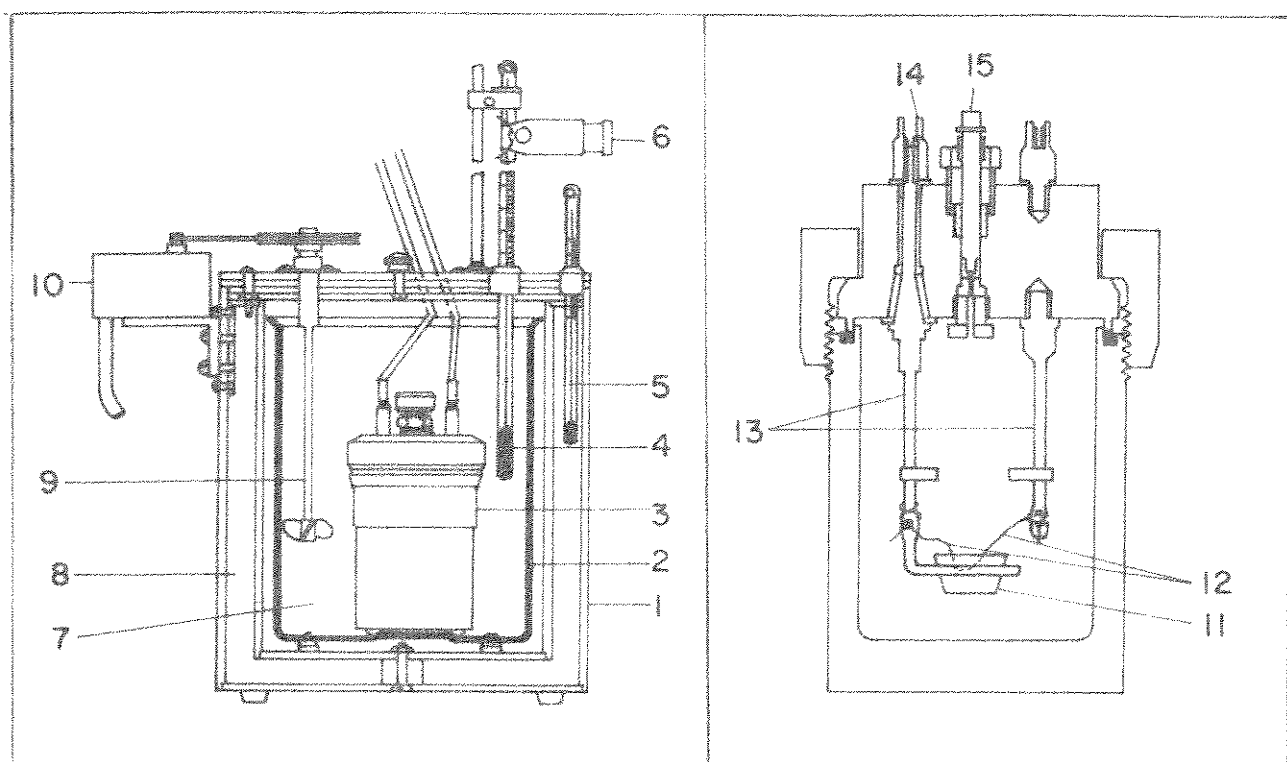


Figura 7. Calorimetro de combustão tipo Berthelot-Mahler.

Figura 8. Bomba de combustão.

Para realizar-se as reações de combustão teve-se por roteiro os procedimentos citados por Rossini (50) e em tese recen

te (51):

- prepararam-se pastilhas das amostras com massas na faixa de 0,3 a 0,7 g. A preparação destas pastilhas, para todas as experiências, foi feita prensando-se juntamente com a amostra o fio de ignição (liga de níquel-cromo) de 10 cm de comprimento, contendo 10 espirais em contato com a amostra.

- fixou-se as extremidades do fio, contendo a pastilha, nos eletrodos, ficando a amostra dentro do cadinho de quartzo.

- colocou-se 2000 ml de água destilada na camisa interna e 1 ml no fundo da bomba.

- fechou-se a bomba e introduziu-se oxigênio (White Martins), deixando-o passar livremente por um período de três minutos. Decorrido este período, a válvula de saída foi fechada e esperou-se até que a pressão atingisse 30 kg/cm^2 (2941,87 KPa).

- introduziu-se a bomba na camisa interna, onde a água colocada foi o suficiente para cobrir a bomba sem no entanto tocar as extremidades externas dos eletrodos.

- os eletrodos foram conectados com a unidade de queima e esperou-se cinco minutos para que, sob agitação da água em contato com a bomba, houvesse equilíbrio térmico.

- após o tempo de cinco minutos, iniciou-se os registros de temperatura em função do tempo, os quais foram feitos durante cinquenta minutos em diferentes intervalos de tempo. Inicialmente, durante quinze minutos, fêz-se o registro minuto a minuto e a seguir, durante cinco minutos, de trinta em trinta segundos. Terminado este tempo fechou-se o circuito interno da bomba passando-se a registrar imediatamente as leituras de quin

ze em quinze segundos durante dez minutos e depois de trinta em trinta segundos durante dez minutos e finalmente minuto a minuto durante os últimos dez minutos.

- terminados os registros de temperatura e tempo a válvula de saída da bomba foi aberta lentamente até haver igualdade de pressões, quando então abriu-se a bomba que foi lavada com água destilada. A solução aquosa resultante foi transferida para um erlenmeyer onde foi titulada com hidróxido de sódio 0,1 N, usando-se fenolftaleína como indicador. Pelos dados desta titulação obteve-se a quantidade de ácido nítrico formada em cada experiência.

Durante as experiências manteve-se a temperatura da camisa externa em aproximadamente 298 K.

Este procedimento foi utilizado tanto para as combustões do ácido benzóico para a calibração do calorímetro, como para as combustões da DMU e da MU. Os cálculos, resultados e discussões serão dados no item 4.8.

3.12. Medidas das entalpias de fusão e vaporização da N,N'-dimetiluréia e da entalpia de fusão da Metiluréia

Estas medidas foram efetuadas em um calorímetro exploratório diferencial Perkin Elmer modelo DSC-2, cuja parte básica do princípio da medida encontra-se esquematizado na figura 9 (52, 53).

O bloco 1 à temperatura ambiente, contendo os fornos 2 e 3 e as resistências R é mantido, internamente, sob atmosfera de nitrogênio seco (54). No forno 2 coloca-se a amostra e no forno 3 uma referência (material inerte). Passa-se uma corren-

te elétrica através das resistências de aquecimento R_2 e R_2' , usando para isto um programador linear que permite uma taxa constante de aquecimento. Qualquer que seja a transição na amostra que envolva liberação ou absorção de "energia", resultante do aquecimento, será então detectada pelas resistências sensoras R_1 e R_1' que passam a ter valores diferentes. Esta diferença realimenta automaticamente a fonte de corrente de R_2 da amostra que passa a fornecer mais energia à mesma, compensando assim a diferença de temperatura entre a referência e a amostra. Este acréscimo de "energia" será, então, registrado pelo aparelho a partir do qual chega-se a calcular a variação de entalpia da transição (54).

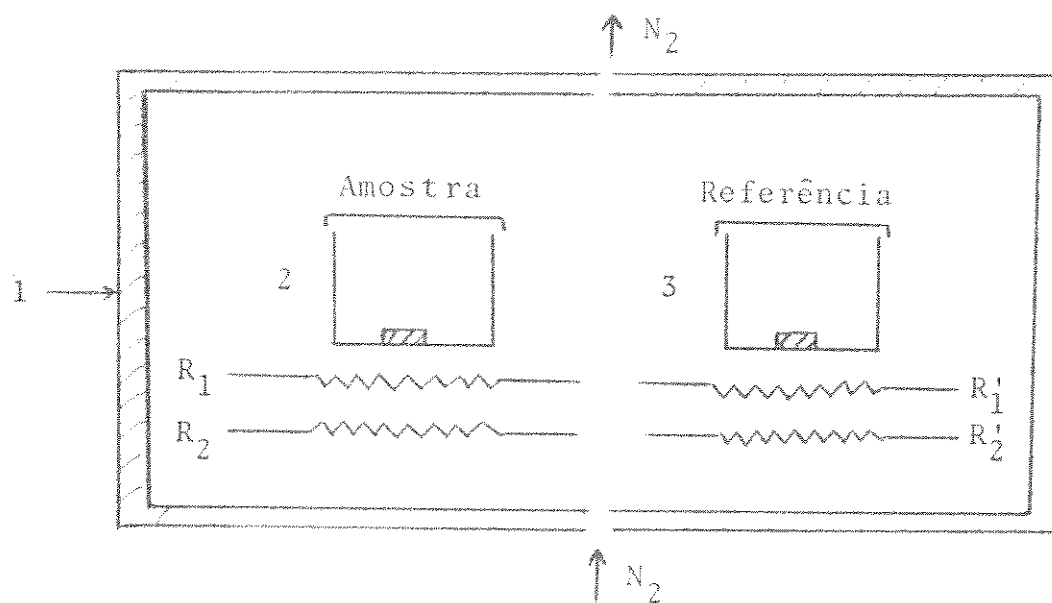


Figura 9. Parte básica do Calorímetro Exploratório Diferencial

Para estas medidas fez-se a determinação da constante de calibração (K) do aparelho através da fusão do índio metálico que foi o padrão utilizado (36,55). Para a obtenção do valor desta constante realizaram-se, em duas etapas, sete medidas.

Na primeira etapa efetuaram-se três determinações, usando-se: 6,72 mg de Índio metálico, potência elétrica de 10 m cal/s, taxa de aquecimento de 10° /min e velocidade do papel do registrador de 80 mm/min. Na segunda etapa realizaram-se quatro medidas, usando-se: 4,53 mg de Índio metálico, potência elétrica de 5 m cal/s, taxa de aquecimento e velocidade do papel do registrador iguais às do caso anterior.

Nas determinações dos parâmetros energéticos referentes à DMU e MU utilizaram-se massas das amostras na faixa de 1 a 4 mg. Nestas medidas as condições de trabalho foram ajustadas para cada caso, no sentido de que os picos, correspondentes às transições, tivessem áreas de fácil medida, ou seja, que a largura dos referidos picos não fossem muito pequenas e que as alturas dos mesmos não atingissem toda a escala do papel do registrador.

Em todos os casos utilizou-se uma panela de alumínio como referência.

Para as medidas das áreas sob os picos das transições fez-se uso de um planímetro Biegunowy P PL 1 Nr 10704.

3.13. Medidas das capacidades caloríficas da N,N'-dimetiluréia e da Metiluréia em fase sólida e líquida

As capacidades caloríficas destas substâncias, em fase sólida e líquida, foram determinadas em um calorímetro exploratório diferencial, modelo DSC-2 (figura 9).

O método utilizado foi o descrito por O'Neill (56), que em termos gerais é o seguinte:

- escolhe-se a faixa de temperatura de medida.
- coloca-se duas panelas de alumínio, uma em cada for-

no do aparelho.

- após termostatização, liga-se o registrador e deixa-se o papel correr, obtendo-se assim uma linha base isotérmica.

- liga-se o controle de aquecimento do aparelho para obter-se um deslocamento que corresponderá à determinação em branco na faixa de temperatura escolhida.

- repete-se este processo em iguais condições de operação, quando da determinação em branco, para uma amostra de safira que é colocada na panela designada para a amostra.

- nas mesmas condições do item anterior procede-se para a amostra em questão.

- com os deslocamentos verificados para a determinação em branco, para a amostra e para a safira, calcula-se a capacidade calorífica (C_p) da amostra. O método de cálculo será dado na parte de resultados (item 4.13.3.).

Estas determinações foram feitas usando-se uma amostra de safira de 30,73 mg e massas das amostras na faixa de 8 a 15 mg.

Para cada composto e cada fase foram efetuadas pelo menos três determinações, fazendo-se, antes de cada medida, a determinação em branco.

Procurou-se realizar estas determinações, para as fases sólidas de ambas as substâncias, em uma temperatura que foi mais ou menos a média entre 298 K e a temperatura de fusão; já para as fases líquidas a temperatura de medida foi mais próxima da temperatura de fusão que da de vaporização.

3.14. Medidas calorimétricas em solução

As medidas dos efeitos térmicos referentes às determi-

nações dos parâmetros energéticos dos adutos foram efetuadas em um sistema calorimétrico de precisão LKB 8700-1 que se encontra esquematizado na figura 10 sob a forma de diagrama de blocos.

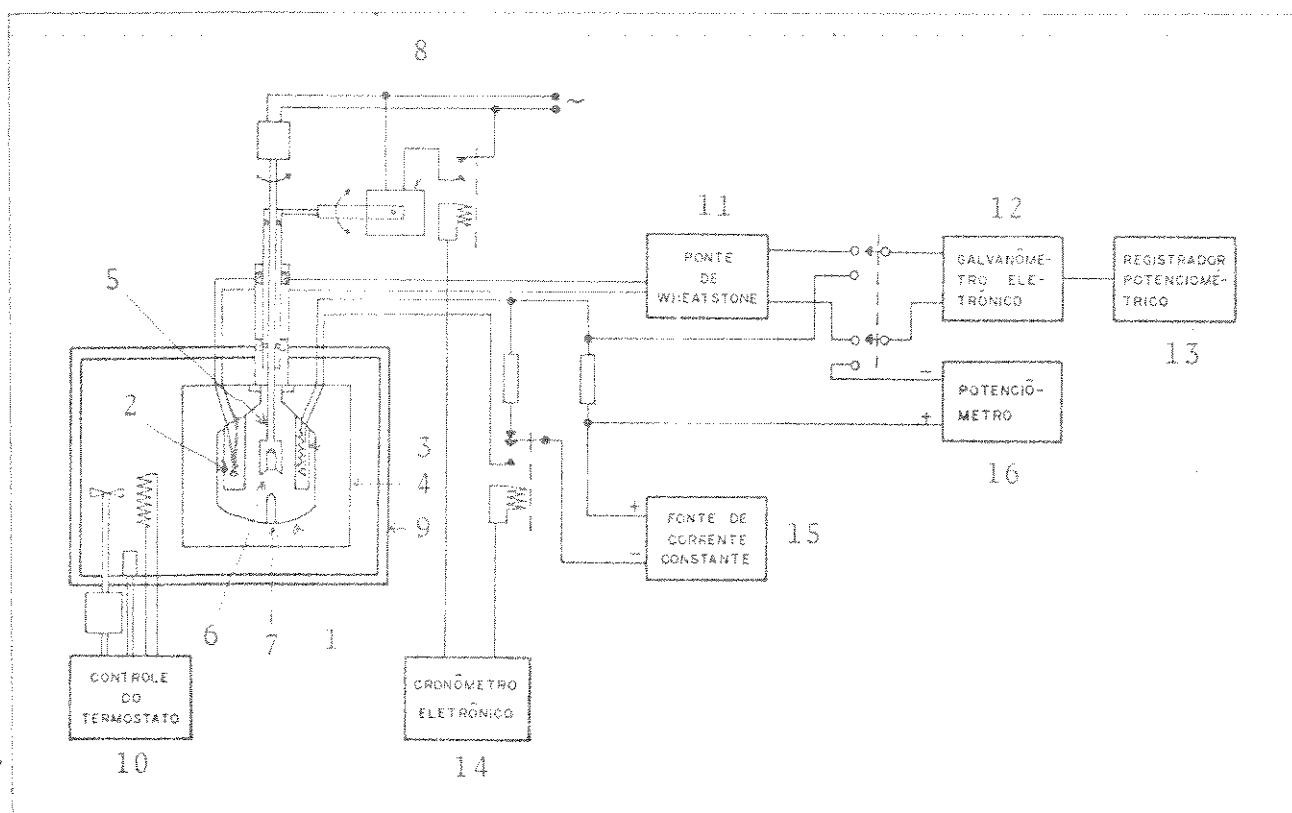


Figura 10. Sistema Calorimétrico de Precisão LKB 8700-1.

A seguir descreve-se o sistema calorimétrico da figura 10, a técnica utilizada e cita-se os tipos de medidas realizadas.

O vaso calorimétrico de vidro 1 contendo um termistor 2 e uma resistência de aquecimento de 50Ω 3, é ligado ao calorímetro através da tampa do cilindro de bronze 4.

No interior do vaso calorimétrico gira um agitador de ouro 5, cujas hélices 6 possibilitam o encaixe de uma ampola de vidro de forma cilíndrica contendo a substância a ser dissolvida. Quando o equilíbrio térmico entre o solvente do vaso calo-

rimétrico e seus arredores é estabelecido, a dissolução pode ser realizada pressionando-se a ampola contra um "dedo" de safira 7, sendo isto feito com o auxílio de um dispositivo 8 que permite abaixar o agitador.

O cilindro de bronze cromado 4 fica mergulhado em um termostato 9 contendo água, cuja temperatura pode ser mantida constante até $0,001^{\circ}\text{C}$ (57). Esta estabilidade é obtida por um controlador proporcional 10 e também pelo uso de um outro termostato externo regulado para 297 K, não mostrado no diagrama. A temperatura deste termostato é controlada de modo independente; ele é pré-termostatizado por um outro termostato, controlado para 291 K, tendo uma unidade de refrigeração Braun, modelo Frigomix, que também não está mostrado na figura.

O termistor 2 de 2200 ohms e com coeficiente de temperatura de -80 ohms K^{-1} a 298 K é ligado a um dos braços da ponte de Wheatstone 11 (seis décadas de 0,01 a 6111,11 ohms), que é ligada por sua vez a um galvanômetro eletrônico 12 (Hewlett-Packard 419 A), cuja saída está acoplada a um registrador 13 (Goerz Electro, mod. Servogor S 13).

Para a calibração do calorímetro faz-se uso do resistor 3, cronômetro eletrônico 14 e uma fonte de corrente 15 com uma potência de saída que pode ser regulada entre 20 e 500 mw (57). A medida da resistência de 3 é feita através da fonte de corrente 15 e pelo potenciômetro 16 com faixa de medida entre 0,99000 e 1,01199 V e com precisão de 1:50.000 (57).

Para testar-se a exatidão e a reprodutibilidade da calibração elétrica foi feita anteriormente (46,58) a calibração do referido calorímetro através da medida da entalpia de dissolução do tris(hidroximetil)aminometano ("THAM") em solução 0,1

de ácido clorídrico, de acordo com a recomendação da IUPAC (59). Nesta calibração o "THAM" (Carlo Erba) foi sublimado a vácuo e sua pureza foi determinada por titulação potenciométrica com ácido clorídrico, o que levou a obter-se pureza de 99,86% em massa (58) sendo 0,14% atribuída à água ocluída (60).

Nesta reação de calibração obteve-se:



O valor da entalpia encontrado para a reação anterior pode ser confrontado com os valores citados na literatura como mostra-se na tabela 1.

Tabela 1. Entalpias de solução do THAM em 100 ml de ácido clorídrico 0,1 M a 298 K.

Autor	$-\Delta H^{\ominus}/\text{KJ mol}^{-1}$	Referência
Irving e Wadsö	29,73 ± 0,016	61
Sunner e Wadsö	29,752 ± 0,004	62
Ojelund e Wadsö	29,757 ± 0,008	63
Hill, Ojelund e Wadsö	29,744 ± 0,003	64
Vanderzee e King	29,748 ± 0,016	65
Curnutt	29,773 ± 0,016	66
Gunn*	29,736 ± 0,003	67
Resultado obtido		
neste laboratório	29,69 ± 0,23	46,58

* Valor recomendado pela IUPAC.

Nas medidas dos efeitos térmicos dos processos de dissolução seguiu-se, de um modo geral, procedimentos previamente estabelecidos (68,69).

Pesaram-se, em ampolas de vidro, massas trituradas das substâncias, na faixa de 5 a 80 mg. Estas ampolas (figura 11) de paredes bem finas (70), para facilitar-se a quebra das mesmas no vaso calorimétrico, foram, após pesadas, seladas a fogo através de um micro-maçarico mantendo-se a ampola em um suporte refrigerado com água gelada.

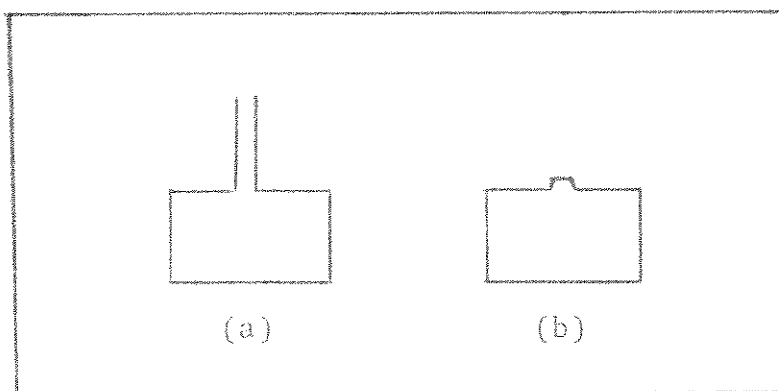


Figura 11. a) ampola aberta e b) ampola fechada.

As massas das substâncias sólidas foram introduzidas nas ampolas usando-se pequenos funis de vidro e no caso de substância líquida fez-se uso de micro-seringas. Para as substâncias sensíveis à umidade do ar estas operações foram realizadas em câmara seca.

Preparadas as ampolas, estas foram quebradas no vaso calorimétrico sobre um solvente apropriado, após atingido o equilíbrio térmico. Os solventes utilizados no presente trabalho foram etanol e metanol anidros. A escolha destes solventes, para cada caso foi feita em função de suas capacidades de dissolver o sal, o ligante e o aduto e também porque proporcionaram um e-

feito térmico de dissolução mensurável.

Os processos para os quais mediram-se os efeitos térmicos, no sistema LKB 8700-1, foram:

- a) $\text{MX}_2(\text{s}) + \text{solvente} \rightarrow \text{solução de } \text{MX}_2$
- b) Solução do sal + $n\text{L}(\text{s ou } \ell) \rightarrow \text{solução de } (\text{MX}_2 + n\text{L})$
- c) $\text{ML}_n\text{X}_2(\text{s}) + \text{solvente} \rightarrow \text{solução de } (\text{MX}_2 + n\text{L})$.

Em (a) uma ampola contendo massa do sal (MX_2) foi quebrada sobre 90 ml de um solvente. Em (b) quebrou-se sobre a solução obtida em (a) outra ampola contendo massa de ligante (L) em quantidade suficiente para satisfazer a estequiometria do aduto (ML_nX_2). No processo (c) foi quebrada mais outra ampola contendo massa de aduto, sobre a mesma quantidade de solvente utilizada em (a).

Para as determinações referentes ao estudo de um determinado aduto utilizou-se sempre o mesmo tipo de solvente nas etapas (a), (b) e (c).

Para o processo (b) onde usou-se quantidades estequiométricas de sal e ligante fez-se, nos casos de ambos os reagentes serem sensíveis à umidade, o uso de alíquotas de solução do sal que foram, em cada medida, adicionadas ao solvente, em quantidades previamente calculadas, para completar o volume total de 90 ml e satisfazer a estequiometria desejada. Para isto preparou-se solução do sal, em questão, contendo 300 mg/litro e mediu-se os volumes das alíquotas com uma bureta, de divisões de 0,02 ml, protegida da umidade com um tubo contendo sílica. O volume do solvente foi medido com uma bureta de 100 ml que também foi protegida da umidade como no caso da solução do sal.

Para obter-se o valor do efeito térmico dos processos

(a), (b) e (c), anteriormente mencionados, foram realizadas, em média, cinco medidas para cada processo, utilizando-se em cada medida massas diferentes (68).

4. CÁLCULOS, RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesta parte serão apresentados todos os resultados obtidos, os métodos de cálculos utilizados bem como as discussões referentes a estes resultados.

4.1. Estimativas e combinações de erros

Na estimativa das médias e dos desvios padrões das médias das grandezas determinadas neste trabalho fez-se uso de dois métodos de cálculos, utilizados, em cada caso, de acordo com a conveniência.

a) Método de Mínimos Quadrados

Para um conjunto de n medidas cujo comportamento pode ser traduzido por uma equação do tipo

$$y = mx \quad (\text{eq. 4})$$

o coeficiente angular (m), tomado como representativo da média das medidas, e o desvio padrão da média (s_m) foram calculados pelas expressões (71):

$$m = \frac{\sum x_i y_i}{\sum x_i^2} \quad (\text{eq. 5})$$

$$(s_m)^2 = \frac{1}{\sum x_i^2} \frac{\sum d_i^2}{(n-1)} \quad (\text{eq. 6})$$

onde, $d_i = y_i - mx_i$.

Todos os cálculos das entalpias molares obtidas através das medidas calorimétricas, em solução, foram feitos por este método. Na maioria das vezes utilizou-se uma calculadora programável Hewlett-Packard, modelo 9820 A.

Outros dados, como por exemplo, os de pressão de vapor da TMU com a temperatura, foram tratados considerando-se uma e-

equação do tipo

$$y = mx + c \quad (\text{eq. 7})$$

onde \underline{m} e o respectivo desvio padrão (s_m) foram calculados pelas expressões (71):

$$m = \frac{1}{D} \sum (x_i - \bar{x}) y_i \quad (\text{eq. 8})$$

$$D = \sum (x_i - \bar{x})^2 \quad (\text{eq. 9})$$

$$(s_m)^2 = \frac{1}{D} \frac{\sum d_i^2}{(n - 2)} \quad (\text{eq. 10})$$

$$d_i = y_i - mx_i - c \quad (\text{eq. 11})$$

b) Método usual

Em outros casos, como nas medidas das energias de combustão da DMU e MU, calcularam-se as médias (\bar{x}) e os desvios padrões das médias (s_m), das grandezas, usando-se as equações (72):

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + \dots}{n} \quad (\text{eq. 12})$$

$$s_m = \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (\text{eq. 13})$$

onde $s = \sqrt{\frac{\sum (x - \bar{x})^2}{n - 1}}$ (desvio padrão de uma observação)

Combinação de Erros

Quando o valor de uma dada grandeza foi obtido a partir de uma soma ou diferença de outros valores, tendo cada um destes valores uma incerteza, como na equação seguinte:

$$y = (x \pm \Delta x) + (z \pm \Delta z) + \dots \quad (\text{eq. 14})$$

a incerteza no valor de y (Δy) foi obtida pela expressão (71):

$$(\Delta y)^2 = (\Delta x)^2 + (\Delta z)^2 + \dots \quad (\text{eq. 15})$$

Já para resultados obtidos através de produtos de valores, como por exemplo,

$$y = (x \pm \Delta x) (z \pm \Delta z) \quad (\text{eq. 16})$$

obteve-se a incerteza em y pela expressão (71)

$$\left(\frac{\Delta y}{y}\right)^2 = \left(\frac{\Delta x}{x}\right)^2 + \left(\frac{\Delta z}{z}\right)^2 \quad (\text{eq. 17})$$

4.2. Símbolos, Notações e Convenções

Procurou-se utilizar os símbolos, notações e convenções recomendados pela IUPAC (73,74). As condições padrões para as transformações físicas e químicas foram referidas à temperatura de 298,15 K (T^\ominus) e pressão de 101.325 Pa (P^\ominus). Por questão de simplificação usou-se 298 K em lugar de 298,15 K.

A expressão utilizada para a Primeira Lei da Termodinâmica foi (73)

$$\Delta U = q + w \quad (\text{eq. 18})$$

onde a convenção admitida foi $q > 0$ e $w > 0$ para representar um aumento de energia (U) do sistema.

4.3. Análises Elementares

Foram feitas as análises de metal e haleto para os sais preparados ou purificados e de nitrogênio para os ligantes. Os resultados encontram-se na tabela 2.

Para os adutos foram analisados o metal, o haleto e o nitrogênio. Os resultados destas análises encontram-se na tabela 3 e são concordantes com as estequiometrias estabelecidas para os compostos estudados.

Nas titulações espectrofotométricas e potenciométricas o volume do titulante, correspondente ao ponto final de cada uma das titulações, foi encontrado empregando-se o método da primeira e segunda derivada aos respectivos dados (75). O valor final da porcentagem de cada elemento, inclusive nitrogênio, foi encontrado tirando-se a média aritmética dos dados obtidos. Para os cálculos destas porcentagens fez-se uso dos valores dos pesos atômicos publicados em 1975 (76).

4.4. Intervalos de fusão

Na tabela 4 são apresentados os pontos de fusão dos sais e ligantes com o objetivo de serem comparados com os intervalos de fusão dos adutos. São apresentados também, nesta tabela, outras propriedades concernentes ao comportamento frente à umidade do ar.

Na tabela 5 apresentam-se os intervalos de fusão dos adutos isolados. Dado o caráter heterogêneo de comportamento destes compostos, em relação ao processo de fusão, achou-se conveniente fazer algumas observações e discussões:

a) Para os compostos que apresentaram intervalos de fu-

Tabela 2. Dados analíticos observados (calculados) referentes aos sais e ligantes.

Composto	% M	% X	% N
ZnCl ₂	47,86 (47,97)	51,87 (52,03)	
ZnBr ₂	29,01 (29,03)	69,89 (70,97)	
CdCl ₂	61,12 (61,32)	38,48 (38,68)	
CdBr ₂	41,31 (41,29)	58,61 (58,70)	
TMU			24,11 (23,84)
DMU			31,79 (31,52)
MU			37,81 (37,52)

são observável diretamente, não se conseguiu reprodução deste intervalo quando o processo de fusão foi repetido para uma mesma amostra. De toda a série de compostos, os únicos para os quais houve reprodução foram Zn(TMU)₂Cl₂ e Zn(DMU)₂Cl₂, mas isto por uma única vez e quando a medida foi feita com a amostra entre lâminulas de vidro ao microscópio.

b) Para todos os compostos de zinco, de mercúrio, Cd(TMU)₂I₂ e Cd(DMU)₃Br₂, observou-se que quando as medidas foram feitas usando-se tubos capilares o processo de fusão originou o aparecimento de uma fase líquida com aspecto gelatinoso. Esta fase líquida não mais recristalizou-se com o abaixamento de temperatura, tornando assim não reprodutível o processo de fusão.

c) Todos os compostos de mercúrio quando aquecidos, usando-se microscópio, originaram o aparecimento de fase líquida, mas com imediato escape de material. Quanto a este material não

Tabela 3. Resultados analíticos observados e (calculados) para os adutos.

Composto	% M	% X	% N
Zn(TMU) ₂ Cl ₂	17,52 (17,27)	19,75 (19,24)	15,01 (15,28)
Zn(TMU) ₂ Br ₂	14,27 (14,29)	34,20 (34,83)	12,09 (12,24)
Zn(TMU) ₂ I ₂	11,58 (11,85)	45,99 (46,01)	10,16 (10,15)
Cd(TMU)Cl ₂	37,12 (37,53)	23,21 (23,63)	9,32 (9,35)
Cd(TMU)Br ₂	29,20 (28,94)	41,01 (41,15)	7,17 (7,21)
Cd(TMU) ₂ I ₂	18,33 (18,77)	42,62 (42,41)	9,21 (9,36)
Hg(TMU)Cl ₂	52,06 (51,84)	18,57 (18,28)	7,31 (7,22)
Hg(TMU)Br ₂	41,83 (42,08)	33,21 (33,53)	6,07 (5,89)
Zn(DMU) ₂ Cl ₂	20,93 (20,92)	22,67 (22,69)	17,88 (17,92)
Zn(DMU) ₂ Br ₂	16,05 (16,28)	40,01 (39,85)	13,72 (13,95)
Cd(DMU)Cl ₂	41,22 (41,44)	25,89 (26,12)	10,34 (10,32)
Cd(DMU)Br ₂	31,21 (31,19)	44,43 (44,35)	7,71 (7,77)
Cd(DMU) ₃ Br ₂	20,83 (20,94)	29,73 (29,78)	15,73 (15,66)
Hg(DMU)Cl ₂	55,46 (55,78)	19,56 (19,71)	7,73 (7,79)
Hg(DMU) ₂ Cl ₂	44,74 (44,81)	15,71 (15,83)	12,61 (12,52)
Hg(DMU)Br ₂	44,43 (44,72)	35,48 (35,63)	6,51 (6,24)
Zn(MU) ₂ Cl ₂	22,88 (22,98)	24,75 (24,93)	20,42 (19,69)
Zn(MU) ₂ Br ₂	17,62 (17,50)	42,73 (42,80)	15,21 (15,00)
Cd(MU)Cl ₂	43,49 (43,67)	27,10 (27,54)	11,20 (10,89)
Cd(MU)Br ₂	32,34 (32,46)	46,18 (41,15)	8,15 (8,09)
Hg(MU)Cl ₂	57,84 (58,04)	19,64 (19,71)	8,63 (8,11)
Hg(MU)Br ₂	45,91 (46,16)	36,53 (36,78)	6,66 (6,44)

Tabela 4. Pontos de fusão observados (literatura) e outras propriedades dos sais e ligantes.

Composto	P.F./K	Ref.	Outras propriedades	Ref.
TMU	(271,8)	(7)	higroscópico	(7)
DMU	378-380 (381)	(77)	deliquescente	(16)
MU	373-375 (376)	(77)	deliquescente	(16)
ZnCl ₂	(548)	(45)	deliquescente	(45)
ZnBr ₂	(667)	(45)	deliquescente	(45)
ZnI ₂	(719)	(45)	deliquescente	(45)
CdCl ₂	(841)	(45)	higroscópico	(45)
CdBr ₂	(841)	(45)	higroscópico	(45)
CdI ₂	(660)	(45)	não higroscópico	(45)
HgCl ₂	(550)	(45)	não higroscópico	(78)
HgBr ₂	(514)	(45)	não higroscópico	(78)

se pode afirmar se se refere inicialmente à saída dos ligantes, em fase gasosa ou do próprio complexo. Também neste caso não se verificou reprodução do intervalo de fusão para uma mesma amostra previamente fundida.

d) No caso dos compostos de composição ML_nX_2 ($M = Cd$, $X = Cl$ e Br , $n = 1$ e $L = TMU$, DMU e MU) não se observou aparecimento de fase líquida quando aquecidas até $210^\circ C$, tanto em tubo capilar como ao microscópio. As curvas termogravimétricas (item 4.6), para estes compostos demonstraram perdas de massa, correspondentes à saída dos ligantes, em temperaturas abaixo de $210^\circ C$. Isto levou a supor que houve liberação direta dos ligantes, já em fase gasosa, quando os compostos foram aquecidos.

e) Diante das evidências citadas nos itens anteriores pode-se, desde já, acrescentar que um verdadeiro ponto ou intervalo de fusão não ocorre para estes compostos, sendo mais conveniente chamá-los de "intervalos de decomposição".

f) Um aspecto interessante que levou a confirmar a não existência de possíveis misturas de sais com ligantes foi a não coincidência dos intervalos de decomposição dos adutos com os pontos de fusão dos ligantes e sais. Vale acrescentar que caso houvesse coincidência, este evento não significaria necessariamente tratar-se de misturas.

g) Quando se fixa o metal e o ligante e varia-se o haleto no sentido do cloreto ao iodeto, verifica-se uma tendência de aumento do ponto de decomposição para os adutos que apresentaram este ponto observável diretamente. Isto reflete um aumento de forças intermoleculares no estado sólido (79). Verifica-se também que nos casos dos compostos $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$ e $\text{Hg}(\text{DMU})_2\text{Cl}_2$ o de estequiometria 1:2 apresenta maior ponto de fusão, caracterizando assim maiores associações intermoleculares no estado sólido (80), onde os efeitos de pontes de hidrogênio tornam-se mais acentuados.

4.5. Condutância

Os valores de condutância em soluções aproximadamente milimolares em nitrometano, acetona e etanol estão apresentados na tabela 5.

Procurou-se inicialmente efetuar estas medidas em nitrometano; mas, no sentido de se verificar a tendência de comportamento dos dados obtidos, fez-se as medidas também em acetona. Os compostos insolúveis nos dois solventes citados foram medi-

Tabela 5. Condutância dos adutos (em solução de nitrometano e acetona) e pontos de fusão.

Composto	Nitrometano		Acetona		P.F./K
	C/A	Λ_M/B	C/A	Λ_M/B	
Zn(TMU) ₂ Cl ₂	1,00	17,59	0,97	0,79	353-355
Zn(TMU) ₂ Br ₂	1,05	18,49	0,92	1,10	373-375
Zn(TMU) ₂ I ₂	1,05	19,66	1,02	1,90	381-383
Cd(TMU)Cl ₂	1,03	9,30 ^a	-	-	> 210
Cd(TMU)Br ₂	0,96	3,18 ^a	0,96	12,86	> 210
Cd(TMU) ₂ I ₂	1,02	20,57	0,97	10,94	349-352
Hg(TMU)Cl ₂	0,96	3,83	0,99	0,16	362-364
Hg(TMU)Br ₂	1,11	4,01	0,99	0,82	360-362
Zn(DMU) ₂ Cl ₂	1,04	5,63	0,96	1,11	361-363
Zn(DMU) ₂ Br ₂	1,01	4,98	1,02	1,80	363-365,5
Cd(DMU)Cl ₂	0,98	4,95 ^a	-	-	> 210
Cd(DMU)Br ₂	0,98	3,59 ^a	-	-	> 210
Cd(DMU) ₃ Br ₂	1,00	3,64 ^a	-	-	443-445
Hg(DMU)Cl ₂	0,98	4,11	0,99	0,64	383-386
Hg(DMU) ₂ Cl ₂	0,86	6,62	1,00	0,49	395-398
Hg(DMU)Br ₂	0,01	2,64	1,01	0,72	431-433
Zn(MU) ₂ Cl ₂	0,90	7,97	1,04	1,30	322-325,5
Zn(MU) ₂ Br ₂	0,98	3,98	0,99	2,21	325-328
Cd(MU)Cl ₂	1,03	4,45 ^a	-	-	> 210
Cd(MU)Br ₂	1,20	2,58 ^a	-	-	> 210
Hg(MU)Cl ₂	1,00	5,73	1,00	0,75	403-406
Hg(MU)Br ₂	1,00	2,76	1,00	1,01	421-423

^a Condutância em etanol.

$$A = \text{mmol} \cdot \text{dm}^{-3} \quad B = \text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$$

dos em etanol.

O nitrometano é um dos solventes mais apropriados para estas medidas, pois apresenta baixa condutividade específica, alta constante dielétrica, baixa capacidade doadora, baixa viscosidade e é relativamente de fácil purificação. Os dois outros solventes, embora não apresentem estas mesmas propriedades, são também utilizados (81).

Para uma substância ser considerada eletrólito do tipo 1:1, em nitrometano, acetona e etanol os valores de condutância devem estar nos intervalos de 75-95, 100-140 e 35-45 $\text{ohm}^{-1} \text{cm}^2 \text{mol}^{-1}$, respectivamente (81). Como se verifica nos dados da tabela 5 nenhum dos valores atinge estes limites. Portanto, os compostos, em estudo, são do tipo não eletrolíticos. Todos os valores sendo muito baixos sugerem que os haletos estão coordenados ao metal (82), demonstram que se trata de adutos com estruturas não iônicas e refletem apenas pequenas diferenças na solvólise (83).

Observa-se também que os valores de condutância em acetona são menores que os correspondentes em nitrometano, mas ambos tendem a seguir a mesma ordem de aumento dos pontos de fusão no sentido já mencionado no item 4.4.

4.6. Análise Termogravimétrica

Com o objetivo de se confirmar a estequiometria dos adutos e se obter informações sobre a estabilidade térmica destes adutos, relativa à perda de massa, foram obtidas as curvas termogravimétricas correspondentes.

Para os compostos de zinco e cádmio estas curvas foram obtidas na faixa de temperatura de 298 a 1120 K e para os com-

postos de mercúrio entre 298 e 873 K, isto porque no último caso verificou-se uma completa perda de massa em temperaturas inferiores a 873 K.

Foi observado que a perda de massa, de um modo geral, o correu em duas etapas, com exceção de alguns compostos de mercúrio, citados a seguir, onde uma completa perda de massa ocorreu em uma única etapa.

Para os compostos que apresentaram etapas distintas, de perda de massa, foram feitas as respectivas atribuições relativas às saídas de ligantes e haletos metálicos (30).

Na tabela 6 apresentam-se os resultados obtidos referentes à primeira etapa de perda de massa e na tabela 7 os resultados para a segunda etapa, mas somente dos compostos que apresentaram perdas distintas de ligantes e haletos. Para efeito de ilustração também apresentam-se nas figuras 12, 13, 14 e 15 exemplos típicos das diversas curvas termogravimétricas obtidas para os adutos.

Como se observa nos dados das citadas tabelas, os resultados não são rigorosamente quantitativos. Isto poderá ser atribuído às várias fontes de erros que podem existir nesta análise, como as descritas por Wendlandt (55). Entre estas fontes de erros tais como: a calibração de pesos no papel do registrador da termobalança, correntes de convecção e turbulência no forno, calibração da escala de temperatura, etc., existe também a possibilidade de condensação de material nas partes superiores do forno. Este material condensado pode novamente ser liberado com a continuação da elevação de temperatura, resultando assim em interpretações não corretas ao longo da curva (55).

Um dos aspectos da presente pesquisa visou a verifica-

ção de possível existência dos adutos em fase gasosa, mas os dados termogravimétricos demonstram que para os compostos de zinco e cádmio dificilmente deve ocorrer sublimação ou vaporização dos adutos. No entanto, para os compostos de mercúrio com DMU e MU esta possibilidade não poderá ficar totalmente afastada, diante das evidências demonstradas, pelas curvas termogravimétricas.

A seguir serão dados maiores detalhes sobre as diversas curvas obtidas. As porcentagens citadas serão em relação a massa inicial.

4.6.1. Adutos de zinco

Todos os adutos são de estequiometria 1:2. As curvas termogravimétricas não demonstraram etapas distintas que pudessem ser atribuídas à saída escalonada dos ligantes, ocorrendo, portanto, a perda de massa referente a estes ligantes em uma única etapa.

a) Cloretos. Nos compostos com TMU e DMU observou-se, logo depois da etapa referente a perda do sal, outra pequena perda entre ≈ 745 e 775 K que correspondeu a 2% e no final, em aproximadamente 1100 K, ainda restou um resíduo de cerca de 12%.

A curva termogravimétrica referente ao composto $Zn(MU)_2Cl_2$ apresentou somente as duas etapas relativas a perda do ligante e fração do sal. No entanto, observou-se a existência também de um resíduo final de 14%.

b) Brometos. Os compostos com DMU (figura 15) e MU não apresentaram resíduo final, mas observou-se entre aproximadamente 735 e 800 K uma terceira etapa, idêntica à dos clore-

tos com TMU e DMU, com uma perda de cerca de 7%. O correspondente composto com TMU apresentou somente duas etapas de perda de massa, uma atribuída à perda do ligante e outra ao haleto metálico.

O composto $Zn(TMU)_2I_2$ perdeu as duas moléculas do ligante, em uma única etapa, entre 386 e 522 K e logo a seguir entre 606 e 647 K verificou-se a perda do haleto sem deixar resíduo em alta temperatura.

O resíduo referido nos casos anteriores provavelmente será óxido de zinco, pois este composto é estável em altas temperaturas (45).

Os cálculos para todos os compostos de zinco tornaram-se difíceis, dada a proximidade das etapas correspondentes às saídas dos ligantes e haletos metálicos, não se obtendo patamares bem definidos entre as duas etapas.

4.6.2. Adutos de Cádmio

Os aspectos das curvas termogravimétricas destes compostos foram bastante variados.

a) Cloretos. Os compostos de composição $CdLCl_2$ (L = TMU e MU) mostraram semelhanças nas formas de suas respectivas curvas. Apresentaram duas etapas de perda de massa distintas e não deixaram resíduo observável em alta temperatura (1170 K).

O aduto $Cd(DMU)Cl_2$ apresentou em sua primeira etapa de perda de massa uma curva (figura 14) com três inflexões, não muito bem definidas, resultando uma larga faixa de temperatura (367 - 512 K) atribuída à saída do ligante. Este tipo de comportamento evidencia a formação de compostos intermediários

(84,85), mas se forem diminuídas as velocidades de aquecimento e do papel do registrador, as citadas inflexões poderão desaparecer ou serem minimizadas (55).

b) Brometos. Os adutos CdLBr_2 ($L = \text{DMU}$ e MU) apresentaram comportamento similares quanto à estabilidade térmica, relativa à perda de seus ligantes e haletos metálicos, pois as temperaturas de início das saídas tanto dos ligantes como dos haletos, para ambos os compostos, foram relativamente próximas. O composto $\text{Cd}(\text{DMU})\text{Br}_2$ perdeu a molécula de DMU entre 453 e 473 K e o $\text{Cd}(\text{MU})\text{Br}_2$ perdeu o respectivo ligante entre 472 e 492 K.

O aduto $\text{Cd}(\text{TMU})\text{Br}_2$ (figura 13) perdeu seu ligante em duas etapas. A primeira entre 349 e 373 K com uma perda de 6,76 % e a segunda entre 401 e 421 K com 21 % de perda.

A curva referente ao composto $\text{Cd}(\text{DMU})_3\text{Br}_2$ demonstrou saída das moléculas de DMU entre 428 e 472 K. Observou-se também uma pequena inflexão em 450 K, mas que não se correlacionou com a saída de um número definido de moléculas de DMU. Este caso e o anterior também demonstraram a formação de compostos com estequiometrias intermediárias (84,85) que possivelmente resultam de um rearranjo da estrutura do composto de partida, requerendo-se assim, um adicional de energia para a retirada das moléculas dos ligantes do composto intermediário.

O composto $\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2$ apresentou comportamento semelhante ao análogo de zinco, mas não se observou existência de resíduo no final.

4.6.3. Adutos de Mercúrio

a) Cloretos. Observando-se a curva do composto $\text{Hg}(\text{TMU})\text{Cl}_2$, verifica-se uma perda total de massa em

tre 369 e 456 K, com uma inflexão em 406 K que se correlaciona razoavelmente com a saída do ligante até esta temperatura.

Os compostos do tipo HgL_nCl_2 (L = DMU e MU e n = 1 ou 2) apresentaram comportamentos semelhantes. Não demonstram patamares ou inflexões que pudessem distinguir as saídas dos ligantes e haletos. Com base nestas evidências pode-se supor que haja a possibilidade de sublimação ou vaporização destes adutos.

b) Brometos. O composto Hg(TMU)Br_2 apresentou curva termogravimétrica (figura 12) semelhante ao cloreto análogo, permitindo assim a atribuição da saída do ligante entre 365 e 385 K. Os demais compostos Hg(DMU)Br_2 e Hg(MU)Br_2 apresentaram curvas análogas sem permitir distinguir-se as perdas dos respectivos ligantes e haletos. Nestes dois últimos casos também pode se supor que os referidos compostos possam existir em fase gasosa, resultando de uma sublimação ou vaporização dos mesmos.

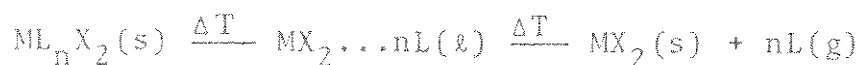
Os dados das tabelas 5 e 6 ainda permitiram outras discussões.

Fixando-se os cloretos e brometos de zinco e mercúrio e variando-se os ligantes (tabela 6), observa-se que a ordem de estabilidade térmica, referente a perda de massa é $\text{TMU} < \text{MU} < \text{DMU}$, quando os referenciais são as temperaturas de início das respectivas perdas de massas referentes a estes ligantes. Os valores das temperaturas de fusão e ebulição, assim como os das entalpias padrão de vaporização e formação destes ligantes também estão na mesma sequência. Estas evidências estão, portanto, coerentes com a ordem estabelecida e levam a supor que nas proximidades das temperaturas onde os adutos começam a perder massa, as propriedades citadas anteriormente, dos ligantes,

tornam-se interessantes. Por outro lado, para os compostos CdLX_2 ($L = \text{DMU}$ e MU e $X = \text{Cl}$ e Br) encontrou-se que a ordem de estabilidade foi $\text{MU} > \text{DMU}$. No caso dos compostos com cloreto a ordem estabelecida previamente está concordante com a já existente na literatura (30). Estas ordens de estabilidade obtidas através de dados termogravimétricos dependem do tipo de atmosfera do forno, da natureza dos átomos coordenados ao metal (30) e do modo como são feitas as leituras das temperaturas nas curvas termogravimétricas.

Analisando-se conjuntamente os dados das tabelas 5 e 6, verifica-se que os intervalos de fusão dos compostos, que apresentaram estes intervalos observáveis diretamente, estão sempre abaixo das correspondentes temperaturas de início da primeira etapa de perda de massa. Exceção foi encontrada para o composto $\text{Hg}(\text{TMU})\text{Br}_2$ onde o intervalo de fusão caiu dentro do intervalo correspondente à primeira etapa de perda de massa (tabela 6). Com base nestes dados pode-se supor que quando estes compostos são submetidos a uma variação de temperatura (ΔT) ocorrem os seguintes processos:

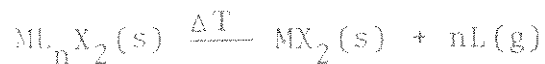
Caso I



Este processo será atribuído para todos os compostos de zinco, $\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2$, $\text{Cd}(\text{DMU})_3\text{Br}_2$ e os do tipo $\text{Hg}(\text{TMU})\text{X}_2$ ($X = \text{Cl}$ e Br), - pois estes compostos apresentaram fusão observável diretamente e as curvas termogravimétricas demonstraram saídas distintas dos ligantes e haletos. $\text{MX}_2 \dots n\text{L}(\ell)$ poderá representar o composto líquido, mas sendo mais provável que já se trate de outra espécie em decomposição. Processo semelhante foi caracterizado por

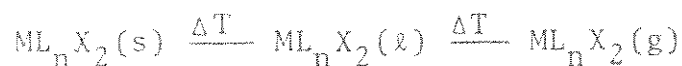
análise térmica diferencial (DTA) para compostos de cloreto e brometo de cobalto com fosfinas, onde foi evidenciada uma transição correspondente à fusão e logo em seguida outra correspondente à decomposição (86).

Caso II



Processo atribuído para todos os adutos de cloreto e brometo de cádmio, exceto $Cd(DMU)_3Br_2$, já citado anteriormente. Estes compostos, como já foram referidos, não apresentaram fusão observável, em temperaturas inferiores às observadas nas partes das curvas termogravimétricas referentes às perdas dos ligantes. O composto $CdCl_2DX$ ($DX = 1,4$ dioxano) apresentou decomposição em uma única etapa de acordo com este processo (87).

Caso III



Este processo poderá ser proposto para os compostos de composição HgL_nX_2 ($L = DMU$ e MU e $X = Cl$ e Br). Apresentaram fusão observável, porém as curvas termogravimétricas demonstraram que as perdas de massa referentes a ligantes e haletos foram indistinguíveis. Portanto, mediante estas características poderá admitir-se que ocorrerá vaporização destes adutos como demonstrado na equação anterior, mas a não reprodutibilidade dos intervalos de fusão e o verificado escape de material imediatamente após a fusão, fato já citado, poderá, por outro lado levar a supor-se que seja mais provável o processo:



onde se verifica que também ocorre decomposição dos adutos com

Tabela 6. Resultados das análises termogravimétricas para os adutos (primeira etapa).

Composto	Fragmento	Perda de massa/%		Intervalo de temperatura/K
		observada	calculada	
Zn(TMU) ₂ Cl ₂	TMU	58	63,03	364-491
Zn(TMU) ₂ Br ₂	TMU	47	50,78	390-536
Zn(TMU) ₂ I ₂	TMU	39	42,12	386-522
Cd(TMU)Cl ₂	TMU	32	38,78	428-447
Cd(TMU)Br ₂	TMU	28	29,91	349-373 e 401-421
Cd(TMU) ₂ I ₂	TMU	38	38,82	355-418
Hg(TMU)Cl ₂	TMU	35	30,00	369-456
Hg(TMU)Br ₂	TMU	20	24,37	365-385
Zn(DMU) ₂ Cl ₂	DMU	52	56,39	454-513
Zn(DMU) ₂ Br ₂	DMU	39	43,90	467-523
Cd(DMU)Cl ₂	DMU	33	32,46	367-512
Cd(DMU)Br ₂	DMU	24	24,45	453-473
Cd(DMU) ₃ Br ₂	DMU	47	49,26	428-472
Hg(DMU)Cl ₂	perda completa			426-454
Hg(DMU) ₂ Cl ₂	perda completa			413-455
Hg(DMU)Br ₂	perda completa			426-453
Zn(MU) ₂ Cl ₂	MU	47	52,09	441-521
Zn(MU) ₂ Br ₂	MU	35	39,68	441-514
Cd(MU)Cl ₂	MU	29	29,75	493-513
Cd(MU)Br ₂	MU	20	25,44	472-492
Hg(MU)Cl ₂	perda completa			416-472
Hg(MU)Br ₂	perda completa			429-463

Tabela 7. Resultados das análises termogravimétricas para os adutos (segunda etapa).

Composto	Fragmento	Perda de massa/%		Intervalo de temperatura/K
		observada	calculada	
Zn(TMU) ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	29	36,97	666-696
	resíduo	12	-	-
Zn(TMU) ₂ Br ₂	ZnBr ₂	46	49,22	634-658
Zn(TMU) ₂ I ₂	ZnI ₂	58	57,87	606-647
Cd(TMU)Cl ₂	CdCl ₂	60	61,21	768-833
Cd(TMU)Br ₂	CdBr ₂	70	70,09	769-822
Cd(TMU) ₂ I ₂	CdI ₂	58	61,18	640-700
Hg(TMU)Cl ₂	HgCl ₂	63	70,03	419-444
Hg(TMU)Br ₂	HgBr ₂	77	75,62	413-433
Zn(DMU) ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	34	43,60	659-690
	resíduo	11	-	-
Zn(DMU) ₂ Br ₂	ZnBr ₂	44	56,10	632-659
Cd(DMU)Cl ₂	CdCl ₂	64	67,53	768-831
Cd(DMU)Br ₂	CdBr ₂	77	75,54	739-786
Cd(DMU) ₃ Br ₂	CdBr ₂	54	54,26	728-765
Zn(MU) ₂ Cl ₂	ZnCl ₂	35	47,91	675-715
	resíduo	14	-	-
Zn(MU) ₂ Br ₂	ZnBr ₂	57	60,31	631-660
Cd(MU)Cl ₂	CdCl ₂	71	71,22	794-840
Cd(MU)Br ₂	CdBr ₂	75	78,60	734-783

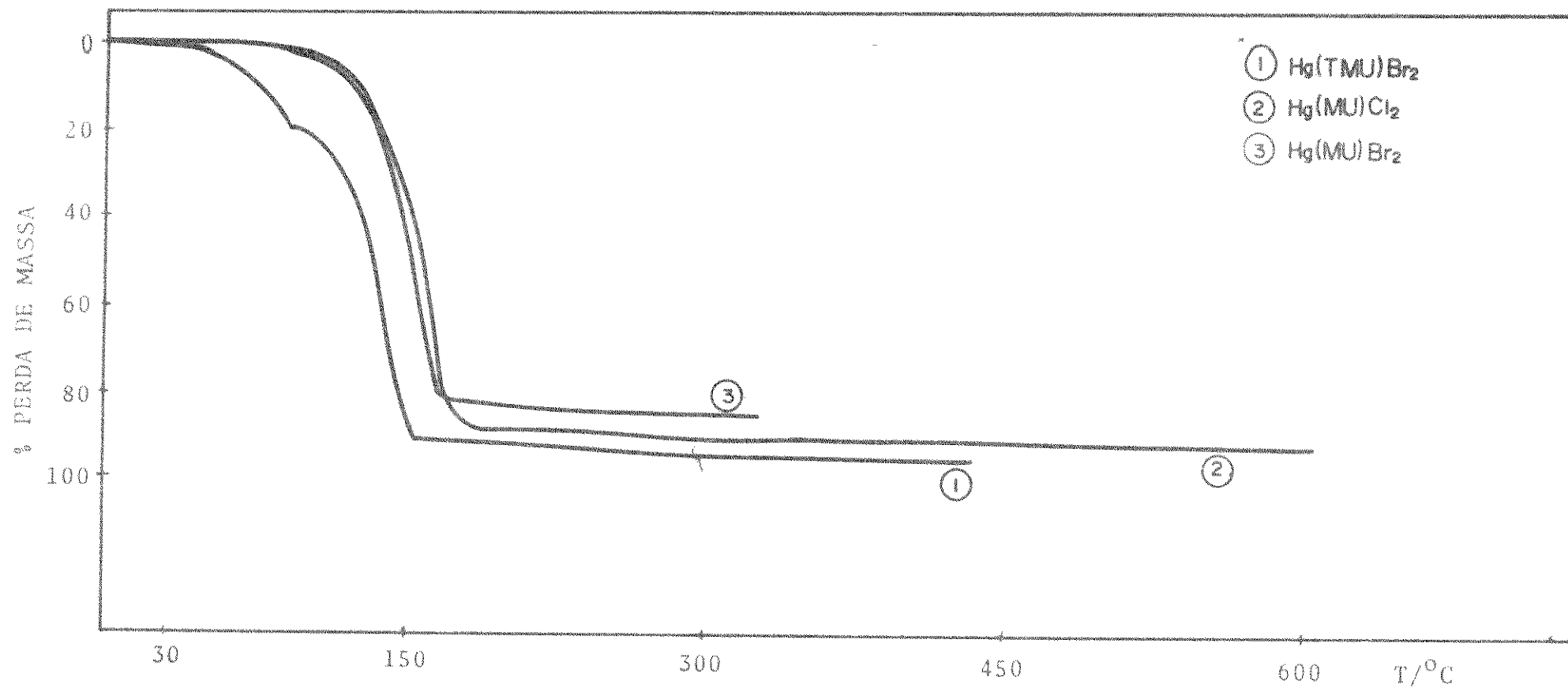


Figura 12. Curvas termogravimétricas de adutos com cloreto e brometo de mercúrio.

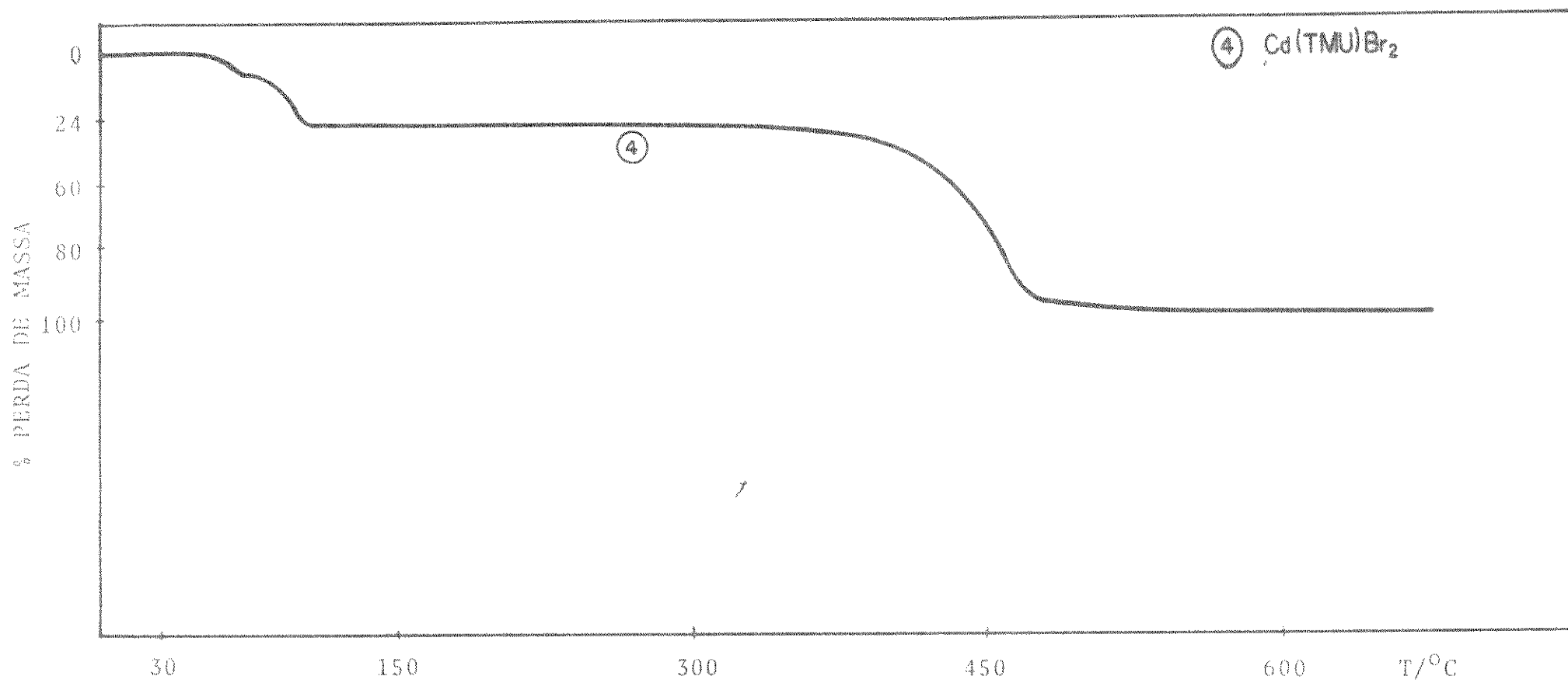


Figura 13. Curva termogravimétrica do aduto Cd(TMU)Br₂.

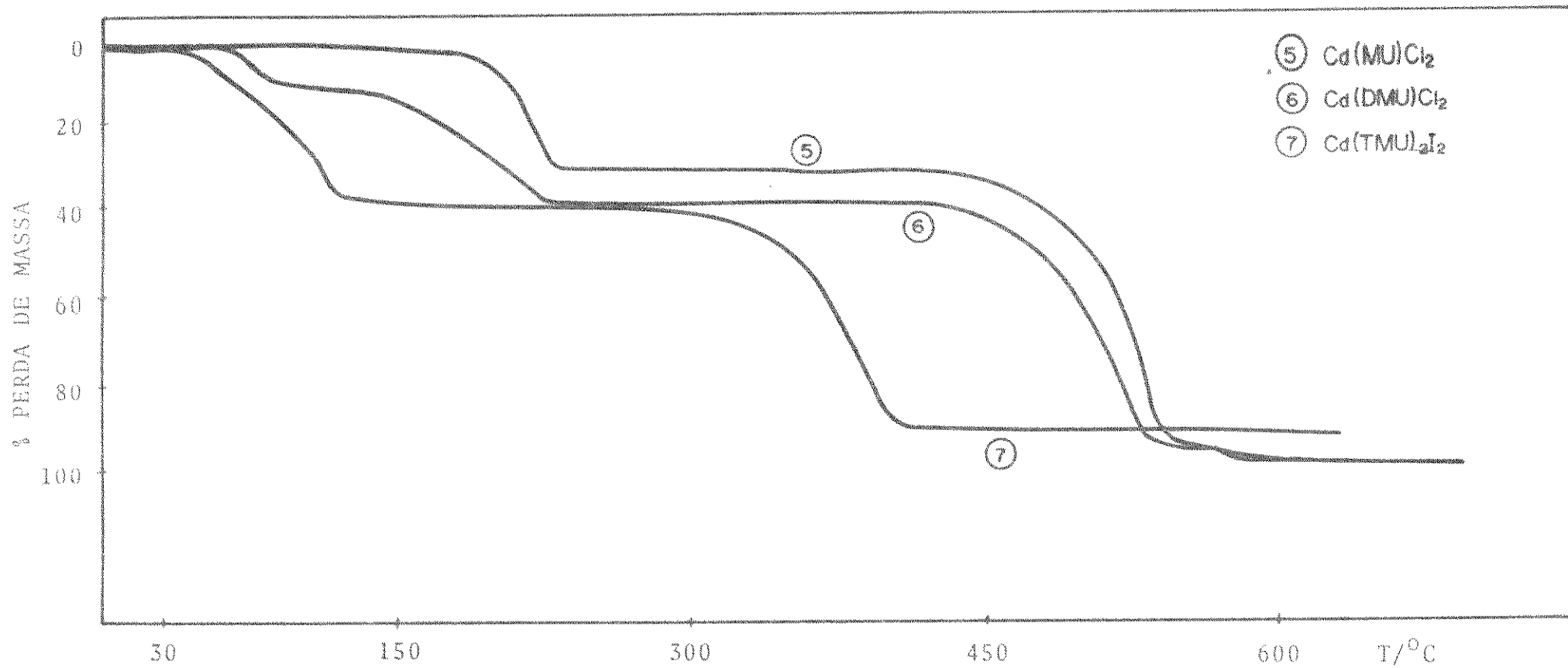


Figura 14. Curvas termogravimétricas de adutos com cloreto e iodeto de cádmio.

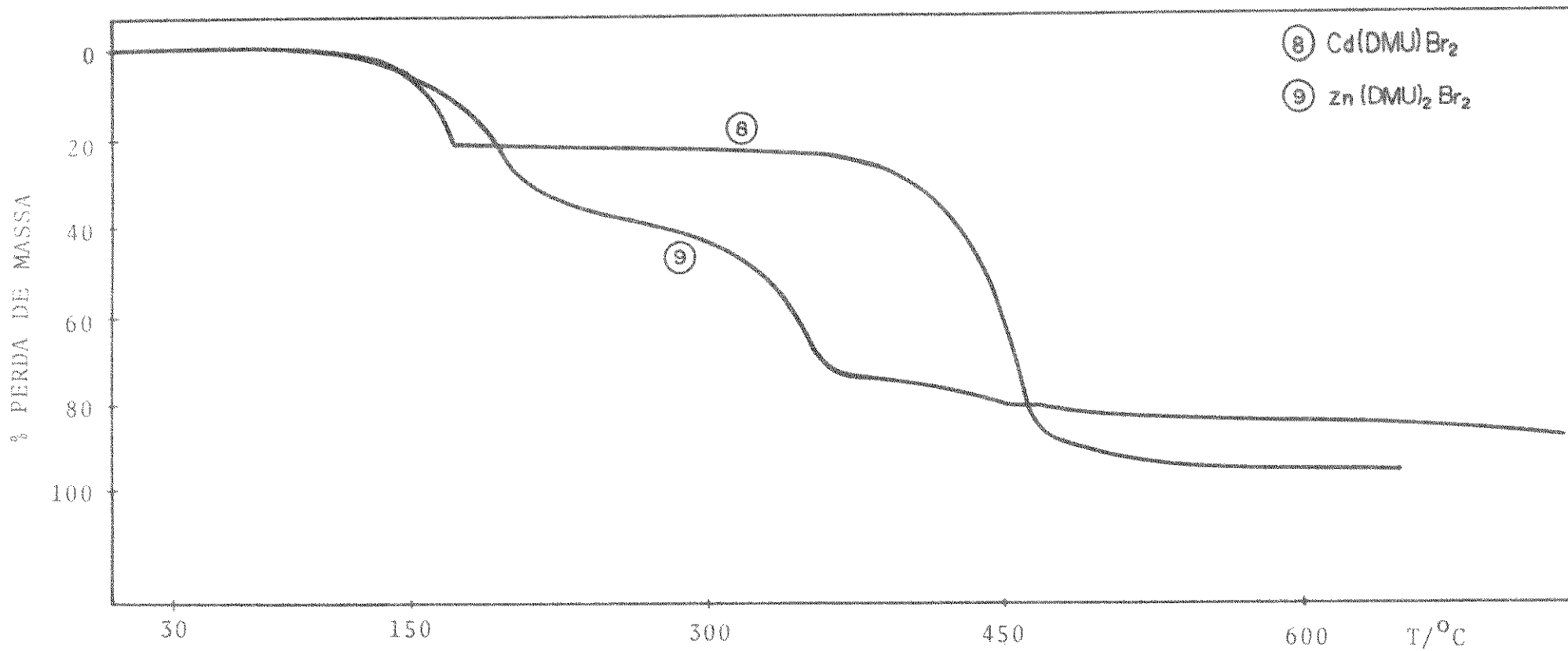


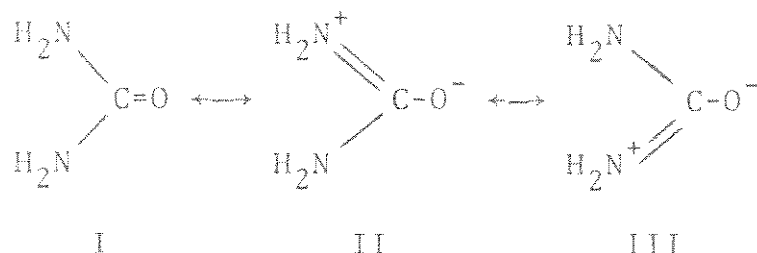
Figura 15. Curvas termogravimétricas de adutos de brometos de zinco e cádmio.

o aquecimento.

4.7. Espectros na Região do Infravermelho

4.7.1. Sítios de coordenação nas uréias

Conforme citado por Nakamoto (88) a estrutura da uréia envolve a contribuição de três híbridos de ressonância:



Nos derivados da uréia pode-se também supor a existência destas estruturas (89) onde se verifica o oxigênio da carbonila e os nitrogênios amídicos como sítios de coordenação. A coordenação ocorrendo pelo oxigênio, as estruturas II e III terão maior contribuição que será evidenciada por um abaixamento na frequência de estiramento CO e um aumento na frequência de estiramento CN (88). No caso de coordenação pelo nitrogênio a contribuição da estrutura I será predominante e deve-se esperar deslocamentos nos sentidos contrários aos citados anteriormente (88,89). Além do mais, quando se obtém a ligação metal-nitrogênio, deve-se verificar um abaixamento na frequência de estiramento da ligação NH e no caso de ligação metal-oxigênio esta frequência deve permanecer praticamente constante em relação ao ligante livre (90).

As conclusões recém mencionadas sobre posições de coordenação e várias outras citadas na literatura, como por exemplo em (10,26,91) para compostos contendo derivados da uréia,

foram fundamentadas no trabalho de Penland e Col. (92). Estes autores estudaram complexos metálicos com a uréia, e em suas investigações concluíram que nos compostos de Pt (II) e Pd (II) a coordenação ocorreu pelo nitrogênio enquanto que nos compostos de Cr(III), Fe(III), Zn(II) e Cu(II) foi obtida a ligação metal-oxigênio. Nos compostos N-coordenados estes autores verificaram um grande decréscimo na frequência de estiramento NH e uma elevação na frequência de estiramento CO. Para o caso dos compostos O-coordenados verificaram um abaixamento na frequência de estiramento CO e o estiramento NH permaneceu praticamente inalterado.

Quando ocorrem perturbações consideráveis nas frequências de estiramento CO e NH os espectros no infravermelho tornam-se de difícil interpretação, pelo fato não só de se ter acoplamento de bandas, como também devido a possibilidade de associações por pontes de hidrogênio que podem ser modificadas na complexação (17,93).

As atribuições das bandas de maior contribuição dos ligantes tetrametiluréia (17), N,N'-dimetiluréia (17,94) e metiluréia (17) foram feitas de acordo com as atribuições já existentes na literatura. Os números de ondas observadas e as respectivas atribuições encontram-se na tabela 8, onde em cada banda é dada a respectiva intensidade relativa, que são identificadas pelos seguintes símbolos: vs - muito forte, m - média, s - forte, w - fraco e vw - muito fraco. As denominações utilizadas para as vibrações são: ν_s - estiramento simétrico, ν_a - estiramento antissimétrico, ρ - "rocking", δ - deformação no plano e π - deformação fora do plano. A notação \underline{C}' se refere aos carbonos ligados aos grupamentos CH_3 e \underline{C} ao carbono do grupo CO.

Tabela 8. Números de onda observados (cm^{-1}) e as atribuições feitas para TMU, DMU e MU.

TMU		DMU		MU	
Nº de onda observado	Atribuição	Nº de onda observado	Atribuição	Nº de onda observado	Atribuição
3000m	$\nu(\text{CH}_3)$	3340s	$\nu(\text{NH})$	3420s	$\nu_a(\text{NH}_2)$
2940s		3162w	$\nu(\text{NH})$	3325s	$\nu(\text{NH})$
2880s		3040w	$\nu(\text{CH})$	3235s	$\nu_s(\text{NH}_2)$
2820vw		2950m	$\nu(\text{CH})$	3110sh	
2795vw		2900w	$\nu(\text{CH})$	2915	amida II+III
1640vs	$\nu(\text{CO})$	1620s	$\nu(\text{CO})$	1680sh	
1495s	$\nu_a(\text{CN})$	1585sh	$\nu_a(\text{CN})$	1650vs	$\nu(\text{CO})$
1455w	$\delta_a(\text{CH}_3)$	1535vw	$\nu_a(\text{CN})$	1570vs	amida II
1425w	$\delta_a(\text{CH}_3)$	1415m	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1410m	$\delta_s(\text{CH}_3)$
1400w		1370vw		1350m	amida III
1367s	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1270s	$\delta(\text{NH})$	1168m	$\rho(\text{CH}_3)$
1320		1175m	$\delta(\text{CH}_3)$	1155sh	$\rho(\text{NH}_2)$
1308vw	$\delta_s(\text{CH}_3)$	1040w	$\nu(\text{C}'\text{N})$	1106w	$\nu(\text{C}'\text{N})$
1230m	$\nu_s(\text{C}'\text{N})$	970vw	$\nu_a(\text{C}'\text{N})$	780m	$\pi(\text{CO})$
1135s	$\nu_a(\text{C}'\text{N})$	935w	$\rho(\text{CH}_3)$	655w	$\delta(\text{CO})$
1055m	$\rho(\text{CH}_3)$	775m	$\pi(\text{CO})$	598m	$\pi(\text{NH})$
1015w	$\rho(\text{CH}_3)$	675vs	$\delta(\text{NCO})$	530w	$\text{NH}_2(\text{wagging})$
910m	$\nu_a(\text{C}'\text{N})$	510s	$\delta(\text{NCN})$	506w	$\delta(\text{NCN})$
778m	$\pi(\text{CO})$	348m	$\delta_a(\text{CNC}')$	305w	$\delta(\text{CNC})$
732w	$\nu_s(\text{C}'\text{N})$				
570m	$\delta(\text{NCO})$				
548m	$\nu_a(\text{C}'\text{N})$				

4.7.2. Adutos com Tetrametiluréia

Na tabela 9 encontram-se listados os números de ondas observados para os adutos estudados com este ligante.

Comparando-se os espectros dos adutos com TMU com o do ligante livre, verificou-se um apreciável deslocamento para frequência mais baixa do estiramento CO e uma elevação no estiramento antissimétrico CN, em relação ao ligante livre. Esta observação está concordante com a coordenação através do oxigênio (10,27,93). No ligante livre (tabela 8) estes estiramentos foram observados em 1640 e 1495 cm^{-1} respectivamente. Nos adutos $\text{Zn(TMU)}_2\text{X}_2$ (X = Cl, Br e I), $\text{Cd(TMU)}_2\text{I}_2$ e Hg(TMU)Br_2 os deslocamentos referidos foram bastante pronunciados e ocasionaram, em cada composto, o aparecimento de uma única banda larga, com ombros, cujos máximos destas bandas foram localizados em 1150, 1545, 1542, 1535 e 1520 cm^{-1} , respectivamente. Já nos compostos de composição Cd(TMU)X_2 (X = Cl e Br) e Hg(TMU)Cl_2 as bandas CO e CN, recém mencionadas, mantiveram-se distinguíveis. As bandas CO, nesta última série de compostos, foram observadas em 1618, 1605 e 1575 cm^{-1} , respectivamente, enquanto que as bandas CN, para a mesma sequência de compostos, foram localizadas em 1525, 1515 e 1510 cm^{-1} .

Na figura 16 mostra-se a banda de estiramento CO da TMU livre e no aduto $\text{Zn(TMU)}_2\text{I}_2$.

Em todos os compostos com TMU observou-se que as bandas localizadas em aproximadamente 2900 cm^{-1} , correspondentes aos estiramentos CH, diminuíram de intensidade, mas sem apresentarem deslocamentos em relação ao ligante livre.

A banda ν_{a} (C'N) na TMU livre foi observada em 1135 cm^{-1} e em todos os adutos esta banda passou para fre-

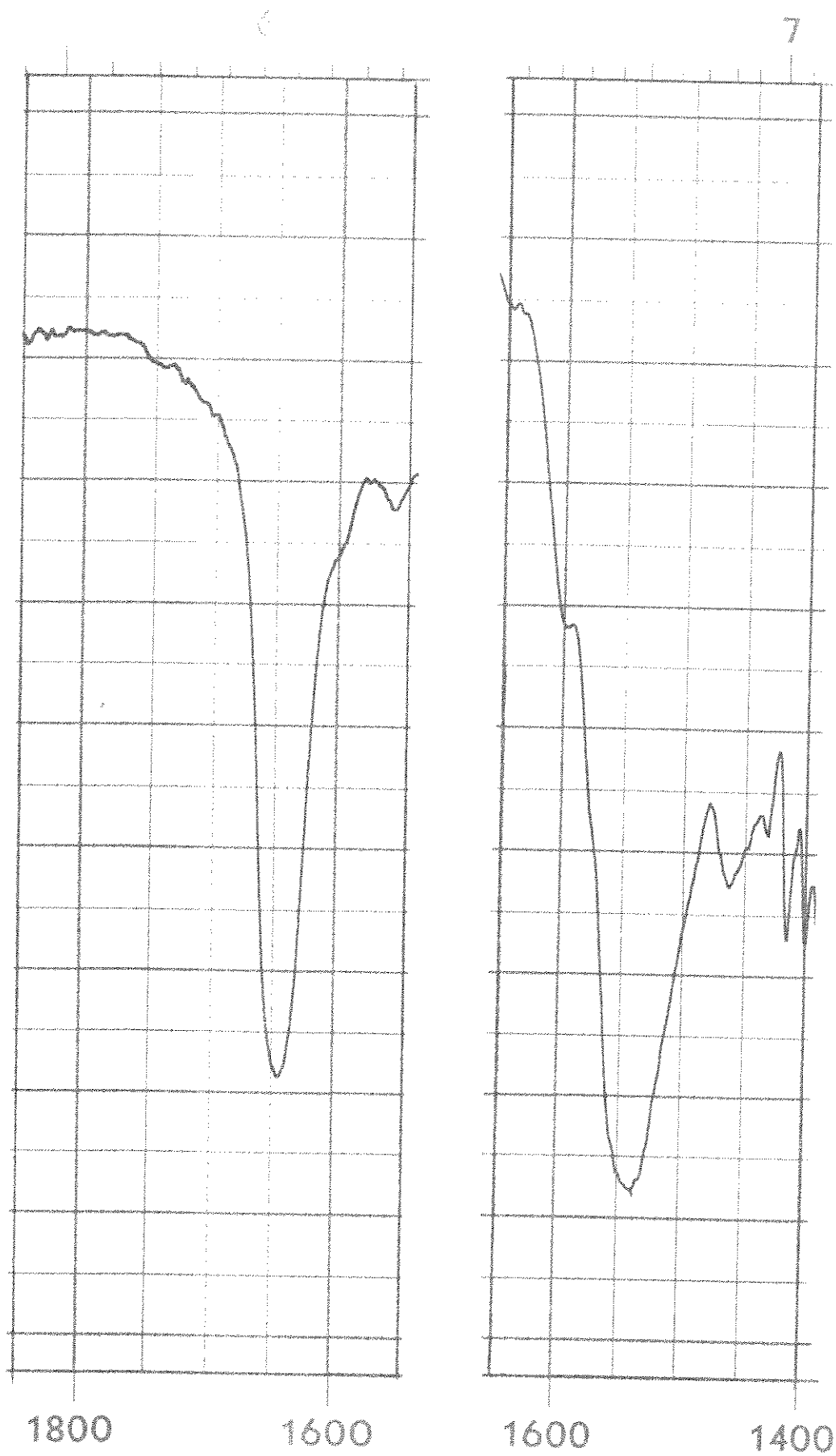


Figura 16. Banda CO para a TMU e no aduto $\text{Zn(TMU)}_2\text{I}_2$.

Tabela 9. Números de ondas observados para adutos com TMU.

Zn(TMU) ₂ Cl ₂	Zn(TMU) ₂ Br ₂	Zn(TMU) ₂ I ₂	Cd(TMU)Cl ₂
3000w	3010w	3010w	3010vw
2945m	2955m	2950m	2970w
2870m	2922m	2920m	2930w
2790vw	2880m	2890m	1645sh
1645sh	2790vw	2790vw	1618vs
1600sh	1645sh	1648sh	1525s
1550vs	1600sh	1600sh	1460w
1465w	1545vs	1542vs	1445vw
1440vw	1465vw	1465w	1428w
1420w	1445sh	1435vw	1408w
1410vw	1422w	1420w	1385m
1400vw	1385s	1400w	1370sh
1385s	1335w	1389s	1308w
1330w	1232m	1330w	1242vw
1238m	1160s	1235m	1210vw
1160s	1060m	1162s	1160m
1065m	1040vw	1070m	1065m
1042vw	908m	1045vw	1025vw
912m	778m	910m	910w
778m	770m	775m	755m
745m	748m	750m	578w
575w	572m	575m	340w
420m	415m	418m	260sh
355m	355m	355m	220sh
322s	318w	310m	190sh
290w	272w	268m	170sh
275w	248m	210s	
185w	200m	195vw	
		175vw	

Tabela 9. Continuação (adutos com TMU).

Cd(TMU) Br ₂	Cd(TMU) I ₂	Hg(TMU) Cl ₂	Hg(TMU) Br ₂
3000w	3000w	3002w	3000w
2920m	2940m	2950m	2930m
2890m	2870m	2930m	2890m
2870m	2790vw	2890sh	2860m
2815vw	1600sh	2870	1598m
1645sh	1535vs	2830sh	1545sh
1605vs	1462m	2795w	1520vs
1512s	1420w	2780w	1465vw
1452vw	1400sh	1648sh	1450vw
1422m	1375s	1595sh	1438w
1402m	1235m	1575vs	1410m
1372s	1158s	1510vs	1398m
1305vw	1066m	1470w	1380m
1240w	1040w	1458sh	1315vw
1158s	910m	1443m	1230vw
1064m	772m	1425m	1150m
910m	745s	1398m	1062m
750s	568m	1375vs	1035w
568m	410sh	1238m	910m
342w	355m	1145vs	768m
295sh	295sh	1068m	740m
260sh	260m	1038w	568m
200sh	200sh	918m	348m
175s	185s	773m	255s
		740m	238m
		565m	200sh
		560m	180m
		412m	
		360s	
		272w	
		225vw	
		200vw	
		185sh	
		175m	

quência mais alta, sendo portanto mais uma evidência de coordenação pelo oxigênio. Este comportamento leva a supor-se que também existe entre os carbonos dos grupos CH_3 e o nitrogênio um certo caráter de dupla ligação conseqüente do efeito indutivo dos grupos metilas, que se tornam mais evidentes após a complexação. A banda CO fora do plano em 783 cm^{-1} e a banda CN em 740 cm^{-1} no ligante livre, praticamente permaneceram na mesma posição após a complexação, observando-se apenas um suave aumento em suas intensidades.

4.7.3. Adutos com N,N'-dimetiluréia

Na DMU (tabela 8) a banda de estiramento CO foi observada em 1620 cm^{-1} e a banda mais forte de estiramento NH em 3340 cm^{-1} . Bailey e col. (95) estudaram compostos de Ni(II) com uréias substituídas. Estes autores observaram que houve um abaixamento na frequência de estiramento CO e uma elevação na frequência de estiramento NH. Baseados nestes fatos concluíram que a coordenação ocorreu pelo oxigênio. Observaram também desdobramentos das bandas de NH devido a efeitos de pontes de hidrogênio. Segundo Penland e col. (92) caso a coordenação ocorresse pelo nitrogênio ter-se-ia uma diminuição na frequência de estiramento NH e uma elevação na frequência de estiramento CO.

Na tabela 10 apresentam-se os números de onda observados para os compostos com DMU.

Nos adutos $\text{M}(\text{DMU})\text{X}_2$ ($\text{M} = \text{Cd}$ e Hg e $\text{X} = \text{Br}$) e $\text{Hg}(\text{DMU})_n\text{Cl}_2$ ($n = 1$ e 2) as bandas do estiramento CO abaixaram em frequência e foram atribuídas em 1560 , 1575 , 1578 e 1575 cm^{-1} respectivamente. Nestes mesmos adutos observou-se uma única banda de estiramento NH, em aproximadamente 3350 cm^{-1} , que permanece

ceu praticamente inalterada, em relação à DMU livre. Estes dados estão coerentes com a coordenação através do oxigênio da carbonila (26, 90, 92).

Os espectros dos compostos $Zn(DMU)_2Cl_2$ e $Zn(DMU)_2Br_2$ mostraram-se bastante similares. Na região correspondente ao estiramento NH observaram-se três bandas. Para o primeiro composto citado, estas bandas foram atribuídas em 3395, 3375 e 3358 cm^{-1} e a banda correspondente ao estiramento CO foi atribuída em 1588 cm^{-1} . No segundo composto as três bandas NH e a banda CO foram atribuídas em 3400, 3390, 3370 e 1582 cm^{-1} , respectivamente. Estes dados também concordam com a coordenação pelo oxigênio (95), pois houve abaixamento da frequência de estiramento CO e uma elevação com desdobramentos da banda de estiramento NH.

Para fins de comparação apresenta-se na figura 17 a banda de estiramento NH para a DMU livre e no aduto $Zn(DMU)_2Br_2$.

Em todos os compostos com DMU, referidos nos três últimos parágrafos, observou-se uma banda de intensidade média localizada nas proximidades de 1635 cm^{-1} . Admitindo-se esta banda originada de um estiramento antissimétrico CN, estes dados fortalecem a evidência de que a coordenação ocorreu pelo oxigênio; de fato, em relação ao ligante livre esta banda, nos adutos, passou para frequência mais alta, em consequência da ligação CN ter adquirido maior caráter de dupla ligação após a complexação.

As bandas $\nu_a(C'N)$ e $\pi(CO)$, na DMU livre, observadas em 970 e 775 cm^{-1} , respectivamente, apresentaram em todos os compostos mencionados anteriormente, o mesmo comportamento que nos casos dos compostos com TMU.

Os compostos $Cd(DMU)Cl_2$ e $Cd(DMU)_3Br_2$ apresentaram

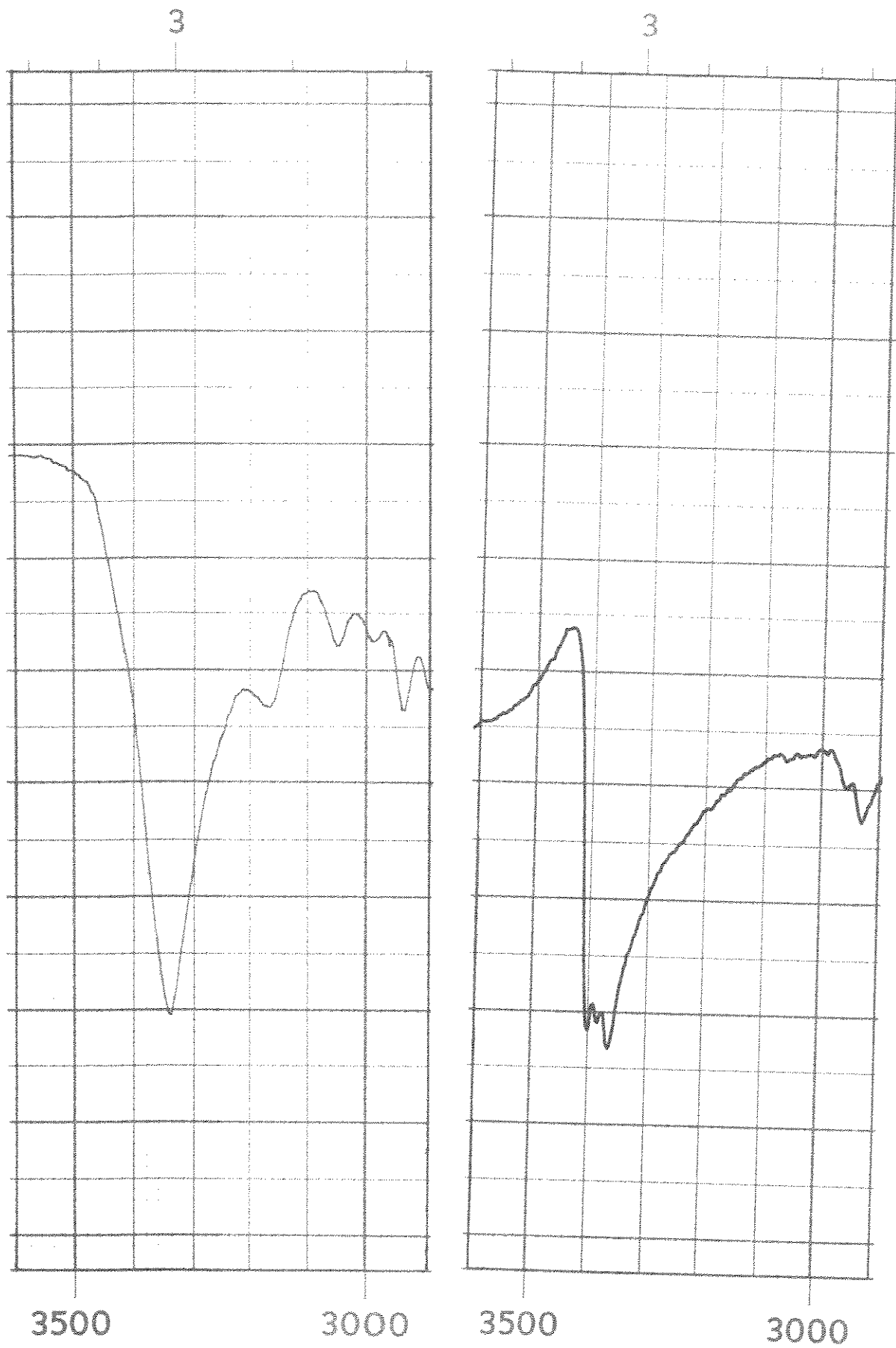


Figura 17. Banda de estiramento NH na DMU livre e no aduto $\text{Zn}(\text{DMU})_2\text{Br}_2$.

Tabela 10. Números de ondas observados (cm^{-1})
nos adutos com DMU.

$\text{Zn(DMU)}_2\text{Cl}_2$	$\text{Zn(DMU)}_2\text{Br}_2$	Cd(DMU)Cl_2	Cd(DMU)Br_2
3395m	3400s	3400s	3354s
3375s	3390m	3350m	3142vw
3358s	3370s	3220m	2930vw
3000vw	2960sh	2950w	1620m
2935m	2935m	1692sh	1560vs
1635sh	1630s	1645vs	1490m
1605sh	1582vs	1575vs	1400m
1588vs	1480w	1480vw	1370vw
1480w	1445w	1460vw	1163s
1465w	1390m	1442w	1020w
1440m	1180m	1400m	778m
1420sh	1168m	1178m	580s
1388s	1155m	1158m	510w
1180m	1042m	1050m	340w
1165s	898m	884w	255sh
1045s	848sh	770m	225m
887m	763m	655vw	200vw
755s	750w	580m	275w
650m	652m	492s	
564s	565s	270w	
535s	475vs	245w	
470m	405m	225w	
392s	370w	200sh	
312s	265sh	175s	
288m	236w		
200sh	208vw		
170m	175vw		

Tabela 10. Continuação (adutos com DMU).

Cd(DMU) 3Br_2	Hg(DMU) Cl_2	Hg(DMU) 2Cl_2	Hg(DMU) Br_2
3375s	3348s	3345s	3350s
3358s	3150sh	3160sh	2962vw
2938w	3020vw	2970vw	2935w
2800vw	2970vw	2940w	2880vw
1620vs	2935vw	2900vw	2800vw
1575m	2880vw	2880vw	1692vw
1562w	2800vw	2800w	1635m
1500m	1690vw	1640sh	1575vs
1400m	1645m	1575vs	1515w
1310m	1578vs	1520sh	1445vw
1190sh	1515w	1450sh	1400m
1170vs	1448vw	1400m	1300w
1035w	1400m	1290m	1185vw
776m	1290m	1220m	1165m
755w	1275sh	1168m	1025w
630sh	1185w	1128vw	968w
565s	1165m	1022w	930w
510w	1128vw	930w	890vw
345m	1022w	795sh	845vw
260sh	925w	776m	773m
228vw	795sh	666m	665m
195m	775m	510m	562vw
175vw	665m	360m	510w
	508w	276vw	270vw
	362m	250vw	250w
	265sh	190m	200vw
	193m		215m

espectros bastante diferentes daqueles dos demais adutos com DMU. O aduto de cloreto de cádmio apresentou três bandas fortes na região do estiramento NH e duas bandas bastante fortes na região do estiramento CO. As bandas NH foram observadas em 3400, 3350 e 3220 cm^{-1} . Na região do estiramento CO as bandas observadas foram em 1645 e 1575 cm^{-1} e não foi possível assinalar a qual destas bandas corresponde o estiramento CO. Diante destas evidências torna-se difícil indicar por qual sítio ocorreu a coordenação; no entanto a literatura (30) menciona que o aduto $\text{Cd}(\text{DMU})\text{Cl}_2$ é O-coordenado. O espectro do composto $\text{Cd}(\text{DMU})_3\text{Br}_2$ também deixa dúvida quanto à indicação da posição de coordenação, pois observou-se uma banda forte em 1620 cm^{-1} que coincide com a banda CO do ligante livre e na região do estiramento NH foram observadas duas bandas também fortes em 3378 e 3358 cm^{-1} . O fato de não ter ocorrido abaixamento na frequência de estiramento NH e a informação de que os abaixamentos nas frequências da vibração CO nem sempre são grandes (96), levam a admitir-se ligação metal-oxigênio.

4.7.4. Adutos com Metiluréia

Na metiluréia, não coordenada (tabela 8), as bandas de estiramento NH foram atribuídas em 3420, 3325, 3200 e 3110 cm^{-1} . As bandas de estiramento CO e CN foram atribuídas em 1650 e 1570 cm^{-1} respectivamente.

Os números de onda observados nos adutos com este ligante encontram-se na tabela 11.

Em todos os adutos, com este doador, verificou-se alterações nas bandas de estiramento NH e CO, estando as bandas de estiramento NH deslocadas no sentido de frequências mais

Tabela 11. Números de ondas observados (cm^{-1})
para os adutos com MU.

$\text{Zn}(\text{MU})_2\text{Cl}_2^*$	$\text{Zn}(\text{MU})_2\text{Br}_2$	$\text{Cd}(\text{MU})\text{Cl}_2$
3440s	3450s	3475s
3400m	3400m	3420s
3340s	3350s	3370m
3250sh	2940vw	3000vw
3000vw	1650sh	2970w
2940w	1630sh	2930w
2900vw	1620s	2890vw
1660m	1596vs	2800vw
1640m	1528m	2700vw
1635s	1400m	1648m
1600vs	1305vw	1632s
1562m	1165m	1602vs
1425w	1138m	1585m
1410m	1093m	1558m
1368w	965vw	1448w
1300vw	920w	1400m
1160m	845vw	1360m
1135vw	760m	1305vw
1080m	672w	1170m
960vw	615sh	1148m
922w	585sh	1088w
760s	574s	758m
675m	505m	670w
600m	440s	542m
		510m
		430s
		355m
		273m
		250vw
		200vw
		275m

* Espectro obtido em espectrofotometro
Perkin Elmer, modelo 399 B.

Tabela 11. Continuação (adutos com MU).

Hg(MU) Cl ₂	Hg(MU) Br ₂	Cd(MU) Br ₂
3440s	3455s	3478s
3338s	3335s	3420s
3305s	3200sh	3378m
3200sh	3110sh	2970vw
3110vw	2960vw	2935vw
2970w	2930vw	1642sh
2940w	2800vw	1635vs
2910w	1620vs	1602vs
2878vw	1593s	1582m
2800vw	1550s	1555w
1622vs	1405m	1402m
1593s	1370vw	1360w
1560s	1305w	1300w
1400m	1165s	1165m
1168m	1095w	1145m
1095w	772s	1085w
778s	645w	668vw
645w	505s	538w
580w	475m	508w
520s	300m	418m
505s	272w	335m
480m	245m	270w
355s	225w	225vw
312w	200vw	200vw
296w	290w	175m
200m	275m	

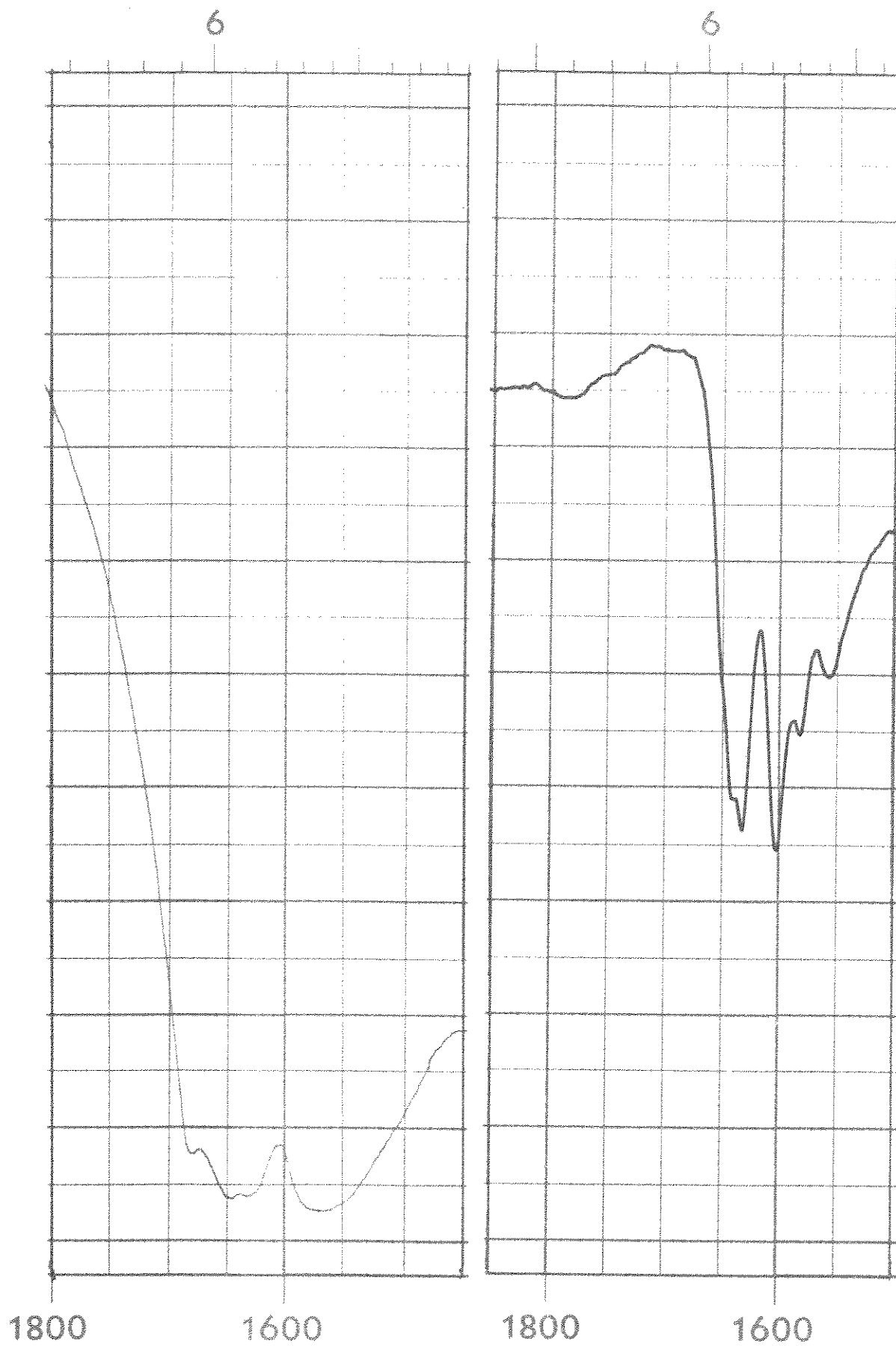


Figura 18. Banda de estiramento CO para a MU livre e no aduto $\text{Cd}(\text{MU})\text{Br}_2$.

altas e as de estiramento CO no sentido de baixa frequência. Estes dados segundo Maslowska e col. (91) indicam coordenação pelo oxigênio.

Nos compostos $Zn(MU)_2X_2$ ($X = Cl$ e Br) as bandas de estiramento NH foram atribuídas em 3440, 3400 e 3340 cm^{-1} para o primeiro aduto citado e em 3350, 3400 e 3450 cm^{-1} para o segundo. As bandas CO, para esta mesma sequência de adutos foram atribuídas em 1635 e 1620 cm^{-1} , enquanto que as de estiramento CN foram atribuídas em 1600 e 1598 cm^{-1} , respectivamente.

Os adutos $Cd(MU)Cl_2$ e $Cd(MU)Br_2$ mostraram espectros na região de 4000 a 180 cm^{-1} , bastante semelhantes. No composto de cloreto de cádmio observou-se três bandas fortes NH que foram atribuídas em 3475, 3420 e 3370 cm^{-1} . As bandas CO e CN foram atribuídas em 1632 e 1605 cm^{-1} , respectivamente. No aduto de brometo de cádmio as citadas bandas localizaram-se nas mesmas posições do espectro. Como já foi mencionado na introdução deste trabalho, o primeiro aduto referido teve sua estrutura determinada (figura 3), onde se verifica, na estrutura octaédrica deste composto, a ligação metal-ligante, através do oxigênio. Dada a similaridade observada nos espectros destes compostos, pode-se supor que a estrutura do aduto de brometo de cádmio seja também octaédrica.

Duas bandas fortes $\nu(NH)$ foram observadas no composto $Hg(MU)Br_2$. Atribuiu-se estas bandas em 3458 e 3338 cm^{-1} . A banda CO foi atribuída em 1620 cm^{-1} , mas a banda CN devido estar próxima a outra de aproximadamente a mesma intensidade, torna duvidosa sua atribuição.

A banda CO no composto $Hg(MU)Cl_2$ permaneceu na mesma posição que no aduto de brometo análogo. Foram observa-

das três bandas fortes de estiramento NH que foram atribuídas em 3340, 3338 e 3305 cm^{-1} . Na atribuição da banda CN surgiu a mesma dificuldade que no composto de brometo de mercúrio com este ligante, mas pelo sentido do deslocamento esperado para frequências mais altas (91) pode-se admitir que a banda em 1593 cm^{-1} , em ambos os compostos, seja referente ao estiramento CN.

As bandas $\pi(\text{CO})$ e $\delta(\text{NCN})$ observadas em 655 e 506 cm^{-1} respectivamente, no ligante livre, praticamente permaneceram inalteradas em todos os adutos com MU.

Na figura 18 apresenta-se a banda de estiramento CO e CN para a MU livre e no aduto $\text{Cd}(\text{MU})\text{Br}_2$.

4.8. Espectros de Massa

Baldwin e col. (97) mostraram que na molécula da uréia e seus derivados metilados, a principal ruptura ocorre entre o nitrogênio e o carbono do grupo carbonila.

Os resultados obtidos, apresentados a seguir, indicam: as temperaturas de obtenção dos espectros, as relações (m/e) dos principais picos para a TMU (98), DMU e MU e os respectivos fragmentos.

TMU (35°C) - 116 $(\text{CH}_3)_2\text{NCON}(\text{CH}_3)_2$, 87 $(\text{CH}_3)_2\text{NCONH}_2$,

73 $(\text{CH}_3)_2\text{NCOH}$, 72 $(\text{CH}_3)_2\text{NCO}$, 58 CH_3NCOH ,

57 CH_3NCO , 45 $\text{HN}(\text{CH}_3)_2$, 44 $\text{N}(\text{CH}_3)_2$,

44 CH_3COH , 43 CH_3CO , e 42 CH_2CO

DMU (40°C) - 88 $(\text{CH}_3\text{HNCONHCH}_3)$, 58 (CH_3HNCO) ,

44 $(\text{NH}(\text{CH}_3)_2)$, 30 (CH_3NH) e 31 (CH_3NH_2)

MU (50°C) - 74 ($\text{CH}_3\text{HNCONH}_2$), 58 (CH_3HNCO),
44 ($\text{NH}(\text{CH}_3)_2$) e 30 (CH_3NH).

Os espectros destes ligantes mostraram boa concordância com os dados da literatura (97).

O espectro de massa do aduto $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2$ (P.F. = $80-82^{\circ}\text{C}$), em 60 e 120°C , apresentou picos em 88 ($\text{CH}_3\text{HNCONHCH}_3$) ou (CH_3)₂NCONH₂) e 57 (CH_3NCO). Não foi observado o pico molecular da TMU; já o espectro do aduto $\text{Cd}(\text{TMU})\text{Br}_2$, em 110°C , apresentou o pico molecular da TMU ($m/e = 116$) e os picos em 72 ($\text{CON}(\text{CH}_3)_2$) e 44 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3COH).

Os espectros do composto $\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2$ (P.F. = $76-79^{\circ}\text{C}$), em 40 e 80°C mostraram os picos em 58 (CH_3NCOH), 72 ($\text{CON}(\text{CH}_3)_2$) e o pico da TMU.

No espectro do composto $\text{Hg}(\text{TMU})\text{Cl}_2$ (P.F. = $89-91^{\circ}\text{C}$), a 60°C , além dos picos em 44 ($\text{N}(\text{CH}_3)_2$ ou CH_3COH), 57 (CH_3NCO), 72 ($\text{CON}(\text{CH}_3)_2$) e da TMU foram observados outros picos correspondentes à fragmentação do HgCl_2 . Estes picos apresentaram-se em 200 (Hg) e 272 (HgCl_2).

O composto $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Br}_2$ (P.F. = $158-160^{\circ}\text{C}$) apresentou a 80°C os picos 30 (CH_3NH), 44 ($\text{NH}(\text{CH}_3)_2$), 58 (CH_3HNCO), 80 (Br), o pico molecular da DMU ($m/e = 88$) e os picos em 200 (Hg), 280 (HgBr) e 360 (HgBr_2).

O espectro do composto $\text{Cd}(\text{MU})\text{Cl}_2$, em 160°C , mostrou os picos da MU, e outros picos em 82, 96, 110 e 148.

Em todos os espectros de massa dos adutos anteriormente mencionados não se observaram picos que correspondessem a estes adutos, o que leva a supor-se que é pouco provável a existência dos referidos compostos em fase gasosa. Nos adutos de haletos

de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N,N-dimetilacetamida (46), fosfina (68,99) e N-(2-piridil)acetamida (51) foi verificado o mesmo comportamento relativo ao espectro de massa, ou seja, não surgiram picos que pudessem ser atribuídos aos respectivos adutos.

Os espectros de massa dos adutos $Zn(TMU)_2Cl_2$, $Cd(TMU)Br_2$, $Cd(TMU)_2I_2$ e $Hg(TMU)Cl_2$ são apresentados nas figuras 19 a 24.

4.9. Entalpias dos Processos de Dissolução

Os valores das variações de entalpia destes processos foram obtidos a partir de medidas calorimétricas em solução, cujo princípio de obtenção da medida, para o aparelho usado, será da da do a seguir.

A condição fundamental de trabalho do calorímetro isoperibólico é que a quantidade de calor (q) que escoar do ou para o vaso calorimétrico seja constante ou praticamente constante com o tempo (100).

A equação de Newton, de transmissão de calor, aplicado a este calorímetro tem a forma (100)

$$\frac{dq}{dt} = K (T_{cam} - T) + Q \quad \text{ou} \quad (\text{eq. 18})$$

$$\frac{dT}{dt} = \frac{K (T_{cam} - T) + Q}{C_p}$$

onde T_{cam} = temperatura da camisa (arredores do vaso calorimétrico).

T = temperatura do vaso calorimétrico.

K = coeficiente global de transmissão de calor.

Q = calor produzido pelo efeito Joule do agitador.

C_p = capacidade calorífica do vaso e seu conteúdo.

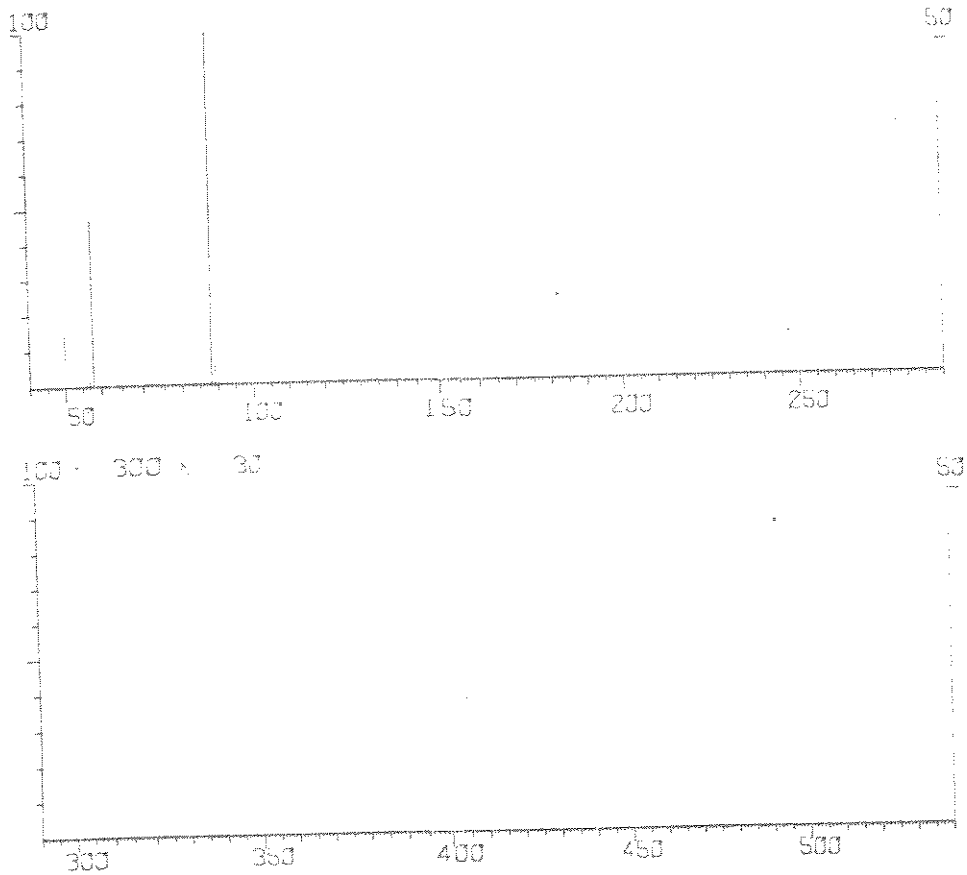


Figura 19. Espectro de massa do aduto $Zn(TMU)_2Cl_2$ a $60^\circ C$.

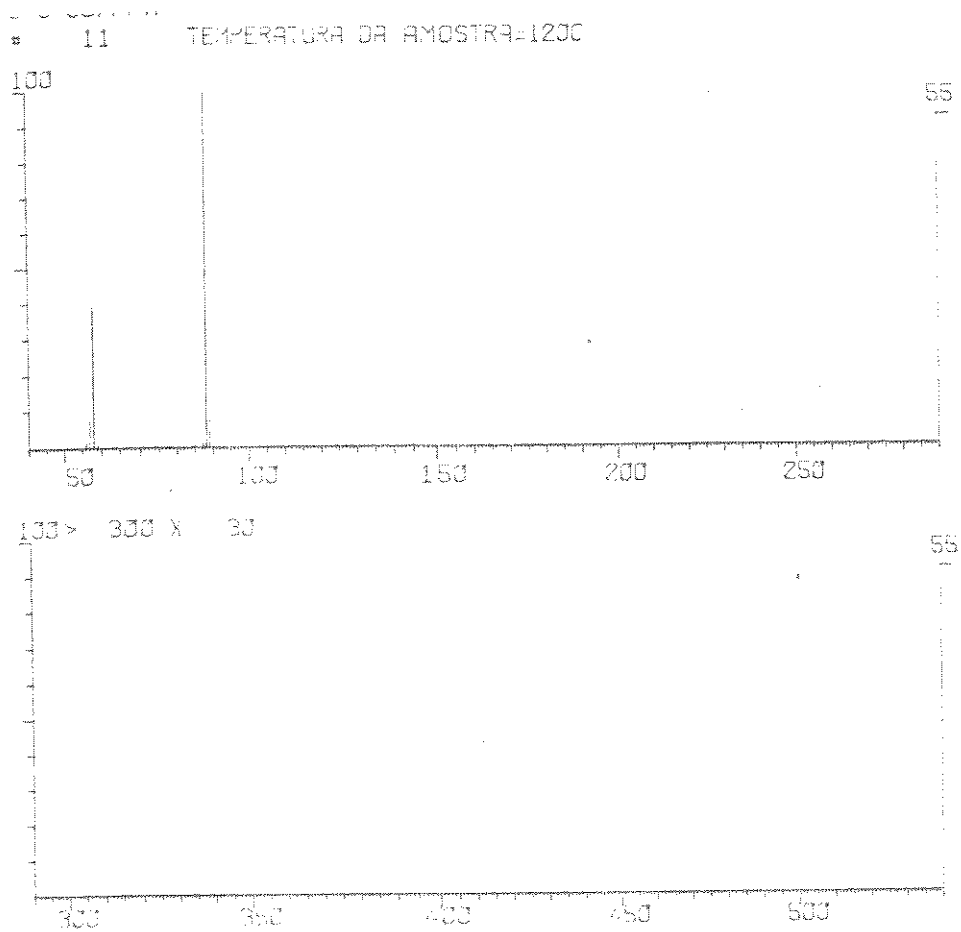


Figura 20. Espectro de massa do aduto $Zn(TMU)_2Cl_2$ a $120^\circ C$.

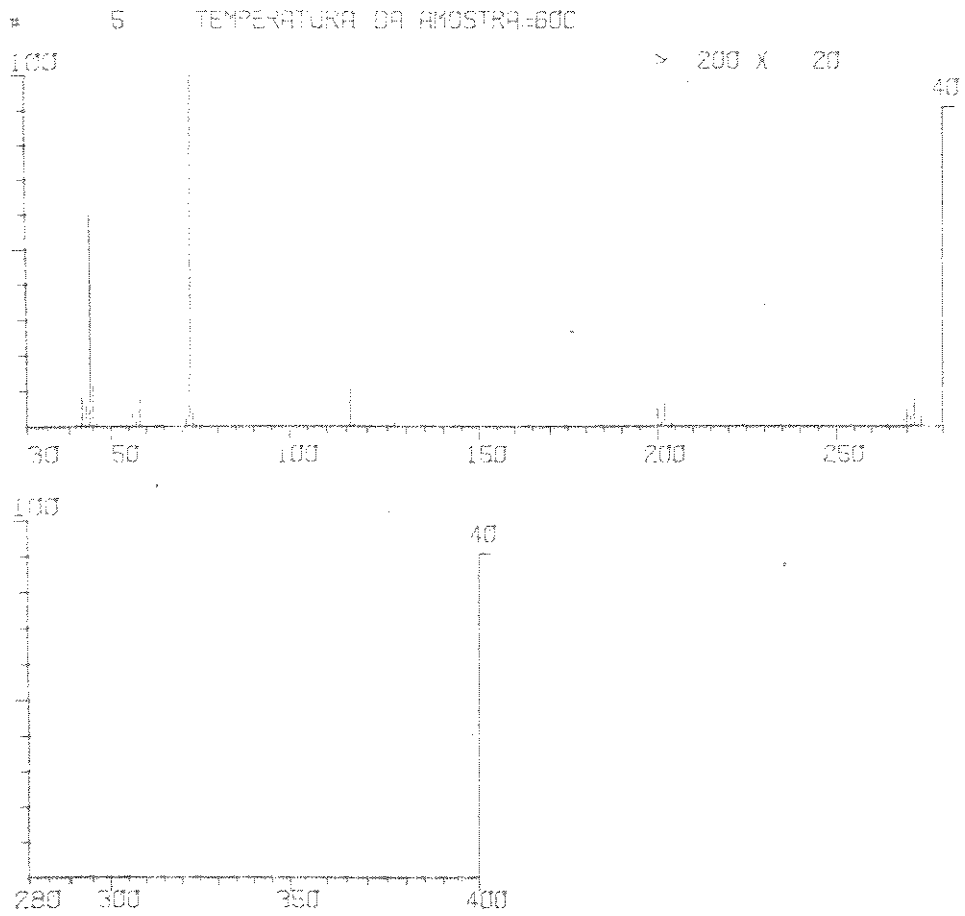


Figura 21. Espectro de massa do aduto Hg(TMU)Cl_2 a 60°C .

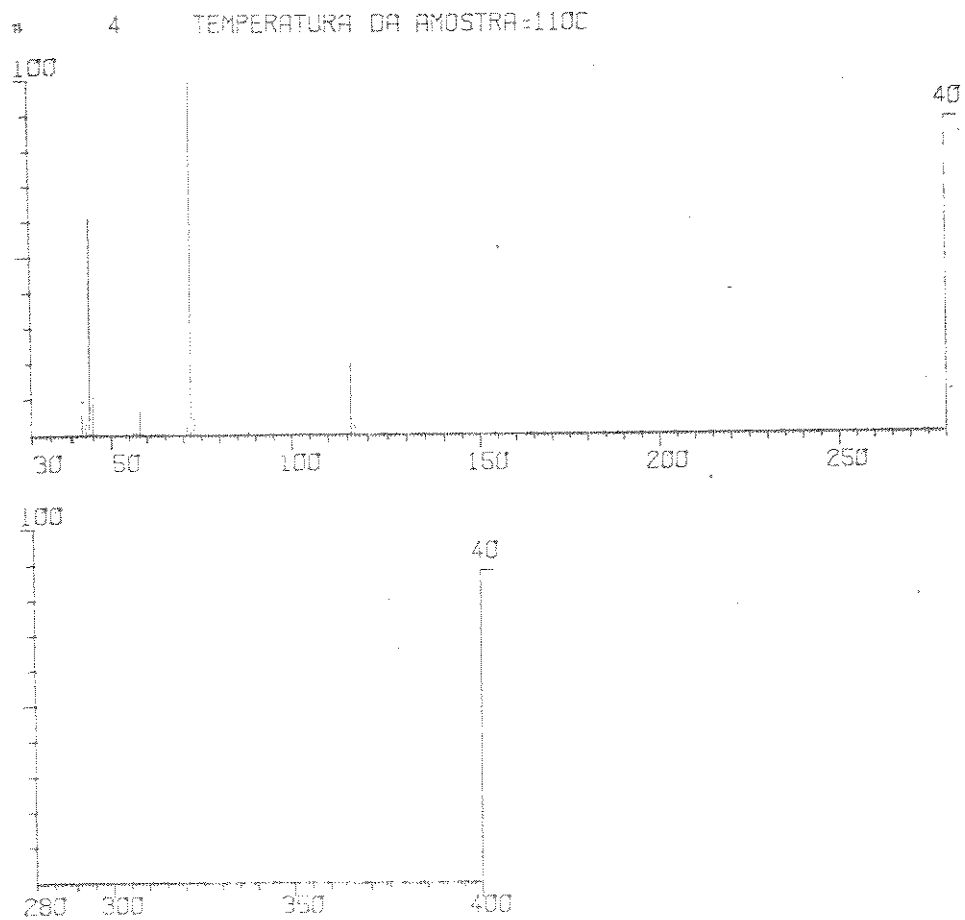


Figura 22. Espectro de massa do aduto Cd(TMU)Br_2 a 110°C .

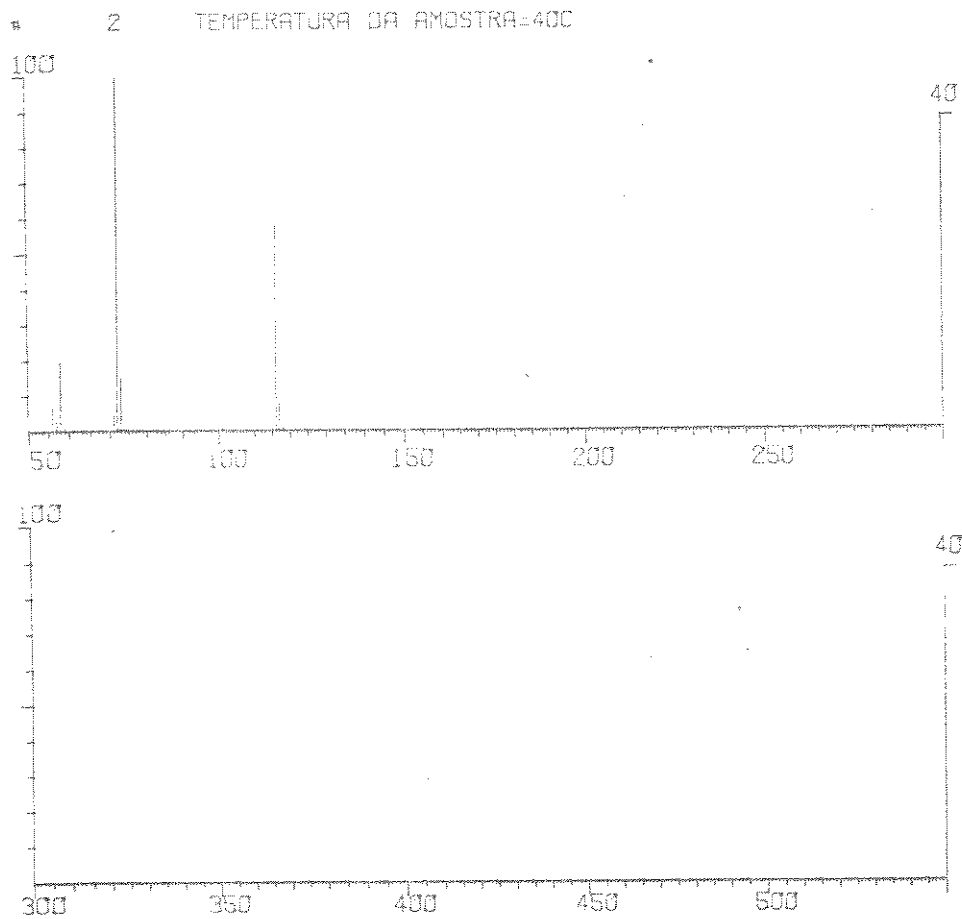


Figura 23. Espectro de massa do aduto $\text{Cd(TMU)}_2\text{I}_2$ a 40°C .

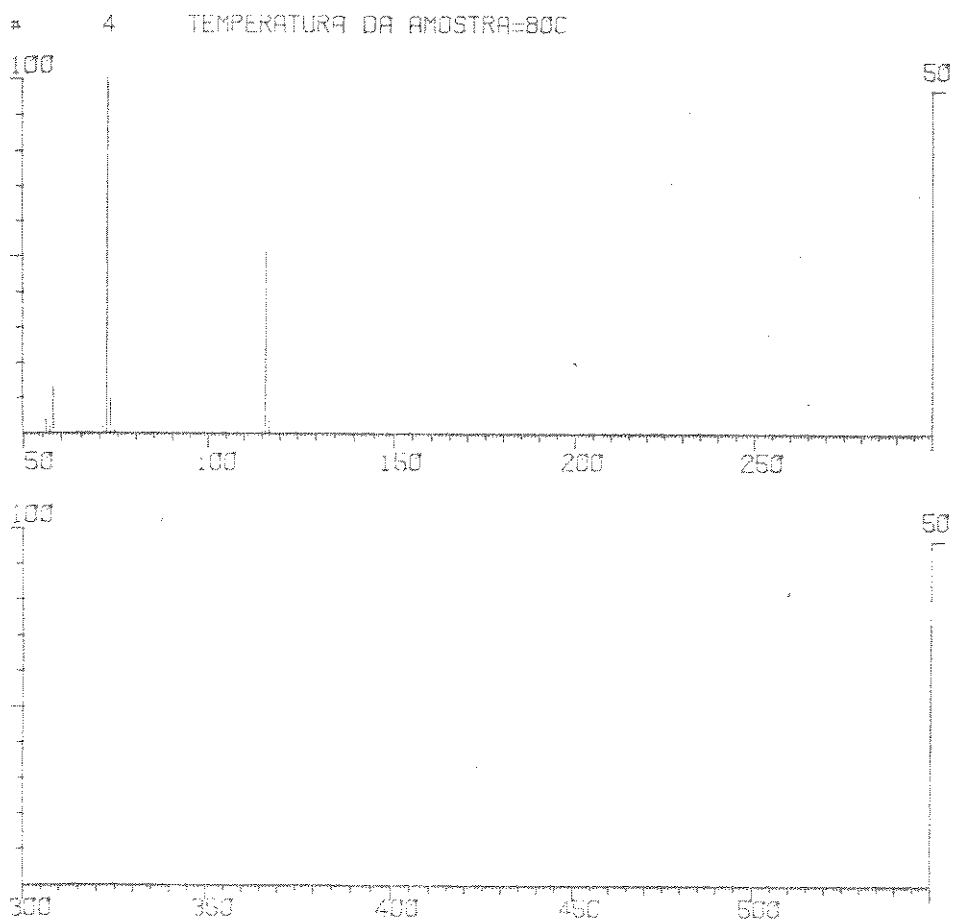


Figura 24. Espectro de massa do aduto $\text{Cd(TMU)}_2\text{I}_2$ a 80°C .

$\frac{dq}{dt}$ = fluxo de calor (q) com o tempo (t).

Quando se obtém no registrador uma linha base com inclinação constante tem-se que o sistema está em estado estacionário, cuja condição é $\frac{dq}{dt} = 0$; assim

$$K (T_{cam} - T) = W \quad (\text{eq. 19})$$

A inclinação da linha base será tanto maior quanto maior for a diferença entre T_{cam} e T .

Seja, por exemplo, o caso de uma reação química exotérmica ocorrendo no vaso calorimétrico; então, tem-se (101):



Pela Primeira Lei da Termodinâmica e considerando-se que a reação ocorra sob pressão constante, tem-se:

$$\Delta U = q + w = \Delta H - P \Delta V \quad (\text{eq. 20})$$

então (102,103)

$$H_2(T_2, \xi) - H_1(T_1, \xi=0) - P[V_2(T_2, \xi) - V_1(T_1, \xi=0)] = q \quad (\text{eq. 21})$$

onde ξ = grau de avanço da reação.

Como o vaso calorimétrico ficou mais quente após a reação - que antes, resfria-se este vaso até T_1 e numa etapa seguinte faz-se a calibração através do efeito térmico de uma resistência elétrica elevando-se a temperatura até T_2 (103). Nesta calibração tem-se:



Procedendo-se de modo idêntico quando da reação, vem:

$$H_2(T_2, \xi) - H_2'(T_1, \xi) - P | V_2(T_2, \xi) - V_2'(T_1, \xi) | = q + w_{(\text{elétrico})} \quad (\text{eq. 22})$$

Subtraindo-se a equação 22 da equação 21, obtêm-se:

$$H_2'(T_1, \xi) - H_1(T_1, \xi=0) - P | V_2'(T_1, \xi) - V_1(T_1, \xi=0) | = (q - q') - w_{(\text{elétrico})} \quad (\text{eq. 23})$$

No calorímetro, em apreço, os fluxos de calor q e q' são pequeníssimos e constantes, assim $(q - q') \cong 0$ (102).

Como não se trata de reações envolvendo gases, as diferenças de volume que ocorrem durante as transformações são negligenciáveis; obtendo-se assim que a variação de entalpia da reação (ΔH_r) é:

$$H_2'(T_1, \xi) - H_1(T_1, \xi = 0) = -w_{(\text{elétrico})}$$

$$\text{ou } \Delta H_r = -w_{(\text{elétrico})} \quad (\text{eq. 24})$$

Portanto, em medidas calorimétricas deste tipo, o que se obtém como resultado de cada medida não é quantidade de calor (q) e sim variação de entalpia (103).

Para uma reação química endotérmica pode-se demonstrar que a variação de entalpia da reação é igual ao trabalho elétrico, ou seja,

$$\Delta H_r = w_{(\text{elétrico})} \quad (\text{eq. 25})$$

sendo que neste caso faz-se a soma das equações estabelecidas para a reação e calibração e considera-se $(q + q') \cong 0$.

Na prática as variações de temperatura que ocorrem dentro do vaso calorimétrico são muito pequenas, e assim a capaci-

dade calorífica do vaso e seu conteúdo permanece praticamente constante, tanto durante uma reação (r) como na calibração elétrica (c), de modo que se pode estabelecer (100,102)

$$\frac{\Delta H_r}{\Delta T_r} = \frac{\Delta H_c}{\Delta T_c} = C_p \quad (\text{eq. 26})$$

Portanto, não há necessidade de, numa calibração, se restabelecer a mesma temperatura inicial dos reagentes, podendo ser uma temperatura próxima; conseqüentemente pela calibração elétrica a escala do registrador ficará calibrada em unidades de ΔH .

Para ilustrar estas medidas apresenta-se na figura 25 o diagrama para a dissolução endotérmica de 66,46 mg ($18,48 \times 10^{-5}$ moles) do aduto $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$ em 90 ml de metanol.

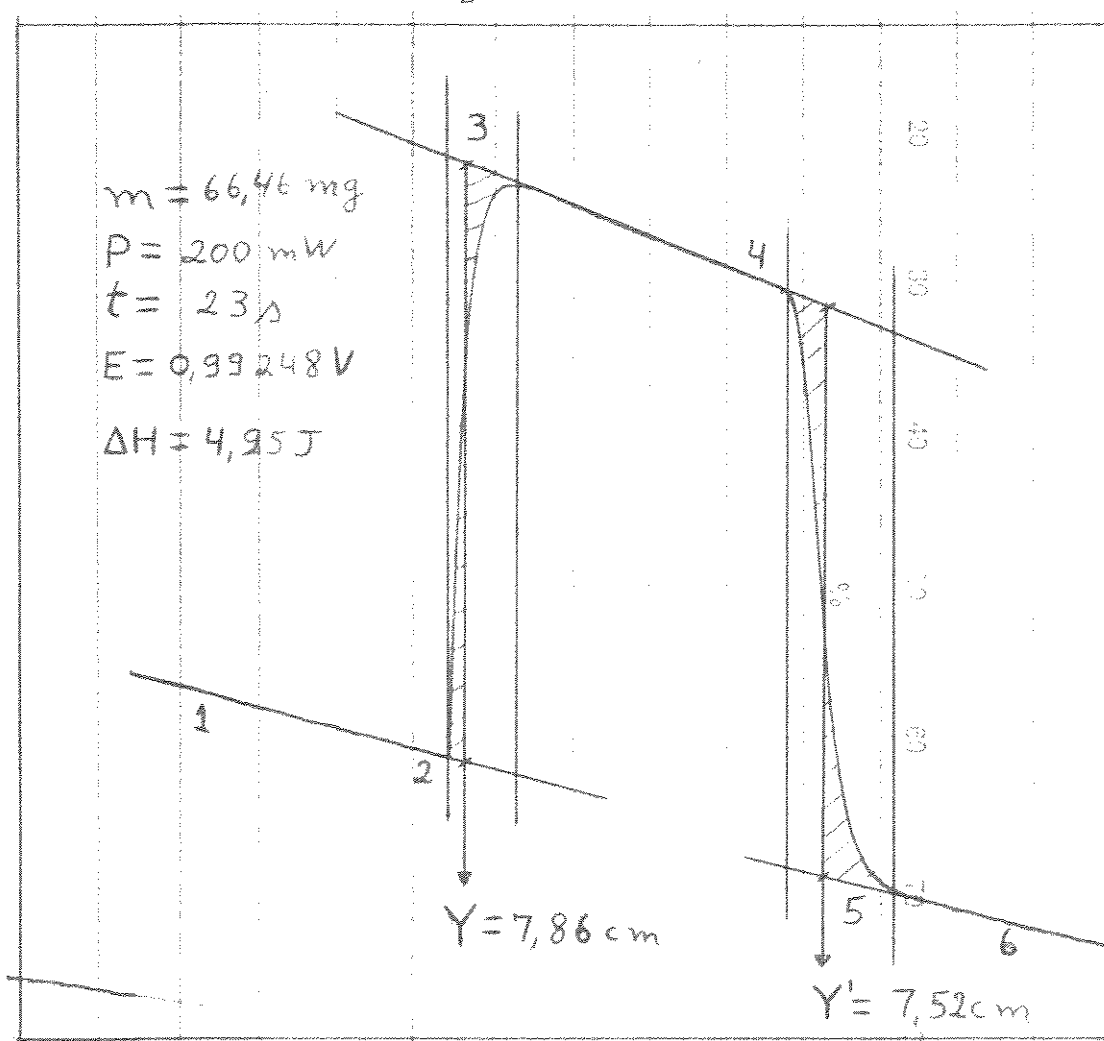


Figura 25. Efeito térmico da dissolução de $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$ em metanol.

Na figura 25 tem-se:

- 1-2 - Linha de base antes da dissolução da substância.
- 2-3 - Efeito térmico originado da dissolução da substância.
- 3-4 - Linha de base que antecede o efeito térmico da calibração.
- 4-5 - Efeito térmico devido a calibração elétrica.
- 5-6 - Linha de base após a calibração.

Aplicando-se o método de Dickson (104) ao gráfico da figura 25 encontra-se os deslocamentos \underline{Y} e \underline{Y}' quando as áreas achureadas em cada lado do segmento considerado forem iguais.

Pela calibração elétrica, a passagem de uma corrente i na resistência de aquecimento \underline{R} (figura 10) durante um tempo \underline{t} , provoca o aparecimento de um trabalho elétrico ($=Ri^2t$).

Para o vaso calorimétrico (sistema) o efeito térmico da calibração corresponde a um processo exotérmico e obtem-se no papel do registrador um deslocamento no sentido da direita. Deslocamentos no sentido contrário implicam em processos endotérmicos.

Pela calibração elétrica obtem-se, na escala do registrador, a relação entre variações de entalpia e deslocamentos. Usando-se esta relação e comparando-se com a variação de entalpia devido a uma reação (ver figura 25), obtem-se:

$$\Delta H_{\text{(reação)}}^{\ominus} = \frac{Y}{Y'} Ri^2t = \frac{Y}{Y'} \Delta H_{\text{(calibração)}}^{\ominus} \quad (\text{eq. 27})$$

Neste trabalho foram determinadas as entalpias dos seguintes processos:

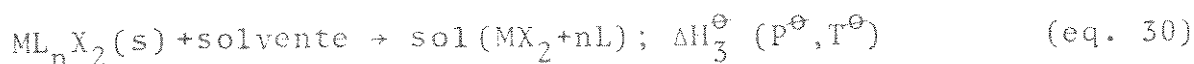
a) Dissolução do haleto metálico (MX_2) em um determinado solvente,



b) Dissolução estequiométrica do ligante (L) na solução do sal,

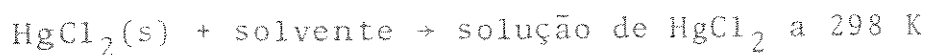


c) Dissolução do aduto ML_nX_2 no mesmo solvente,



Para exemplificar-se a obtenção do efeito térmico (ΔH^\ominus) de cada um dos processos anteriores apresentam-se nas tabelas 12, 13 e 14 os resultados para o estudo termodinâmico do aduto $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$.

Tabela 12. Variação de entalpia do processo:



(Solvente = metanol)

HgCl_2 m/mg	HgCl_2 $\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
28,42	10,47	-0,168
33,85	12,47	-0,194
38,25	14,09	-0,229
41,51	15,29	-0,243
44,78	16,51	-0,269

Os valores negativos de ΔH^\ominus na tabela 12 provavelmente indicam que o efeito de solvatação (processo exotérmico)

é predominante em relação ao de destruição da rede cristalina (processo endotérmico) em solução.

Tabela 13. Variação de entalpia do processo:

Solução de $\text{HgCl}_2 + 1 \text{ DMU(s)} \rightarrow$ solução de $(\text{HgCl}_2 + 1 \text{ DMU})$ a 298K

(Solvente = metanol)

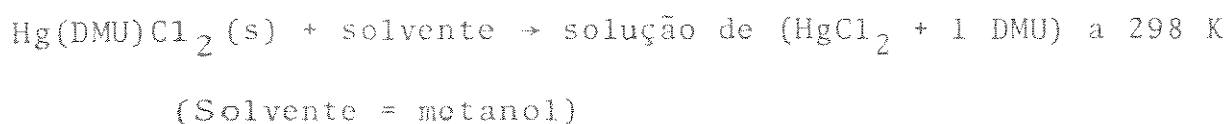
DMU m/mg	DMU $\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
7,19	8,17	1,002
11,31	12,85	1,520
12,43	14,08	1,660
14,55	16,51	1,912
16,26	18,45	2,152
17,90	20,31	2,364

Comprovou-se experimentalmente, durante as sínteses dos adutos, que a dissolução da DMU, em metanol, como também em etanol é um processo endotérmico. Como se verifica pelos dados da tabela 13 o efeito total é endotérmico; então, é de supor-se que o efeito de dissolução deste ligante tenha predominância sobre o de interação entre o haleto metálico e a DMU, que espera-se ser um processo exotérmico.

Os dados da tabela 14 demonstram que se trata de processo endotérmico. Pode-se supor com isto efeitos contrários ao da dissolução de HgCl_2 em metanol (tabela 12), ou seja, efeito de energia reticular maior que o de solvatação para que se obtenha uma entalpia de dissolução positiva.

Para o cálculo da entalpia molar padrão (ΔH_m^\ominus) re-

Tabela 14. Variação de entalpia do processo:



Aduto m/mg	Aduto $\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
19,21	5,34	1,484
29,90	8,31	2,274
40,37	11,22	3,041
50,94	14,16	3,760
66,46	18,48	4,951

ferente a cada processo, escolheu-se entre os valores determinados aqueles que apresentaram a melhor linearidade em um gráfico de ΔH^\ominus versus \underline{n} .

Na figura 26 apresenta-se o gráfico para os dados da tabela 14, onde se observa o comportamento linear dos pontos. Neste e nos demais casos o cálculo da entalpia molar padrão dada por, $\Delta H_m^\ominus = \Delta H^\ominus/n (100)$, foi realizado aplicando-se o método de mínimos quadrados (item 4.1) aos valores de ΔH^\ominus e \underline{n} de cada processo.

Usou-se nos dois últimos parágrafos anteriores o subscrito \underline{m} , em ΔH_m^\ominus , para denotar variação de entalpia molar, mas para simplificar a notação eliminar-se-ã de agora em diante este subscrito.

Nas equações 28, 29 e 30 usou-se os índices 1, 2 e 3 para as variações de entalpia correspondentes. Esta notação será mantida nos itens subsequentes e representará sempre o mesmo tipo de transformação para os demais compostos.

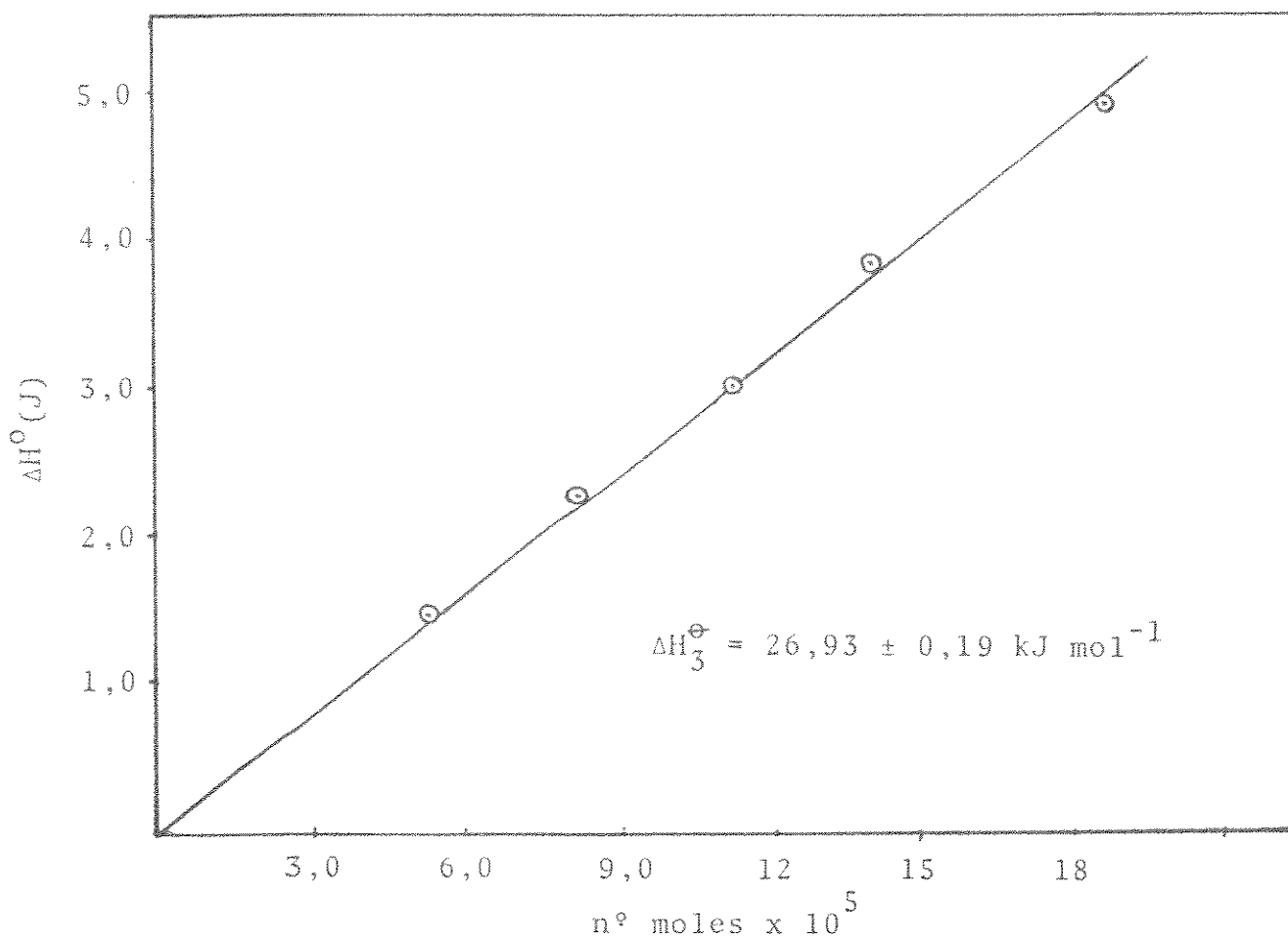


Figura 26. Gráfico da variação de entalpia observada versus número de moles do aduto $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$ dissolvido em metanol.

Os resultados encontrados para os dados das tabelas 12, 13 e 14 para as entalpias molares, em kJ mol^{-1} , foram:

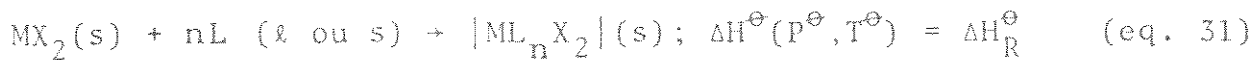
$$\Delta H_1^\ominus = -1,60 \pm 0,01; \Delta H_2^\ominus = 11,69 \pm 0,07 \text{ e } \Delta H_3^\ominus = 26,93 \pm 0,19$$

onde as incertezas são os desvios padrões da média.

Nos demais casos, cujos resultados experimentais encontram-se nas tabelas 1 a 51 do apêndice A, seguiu-se o mesmo tratamento dos dados que no exemplo apresentado.

4.9.1. Determinação da Entalpia Padrão de
Reação Ácido-Base (ΔH_R^\ominus)

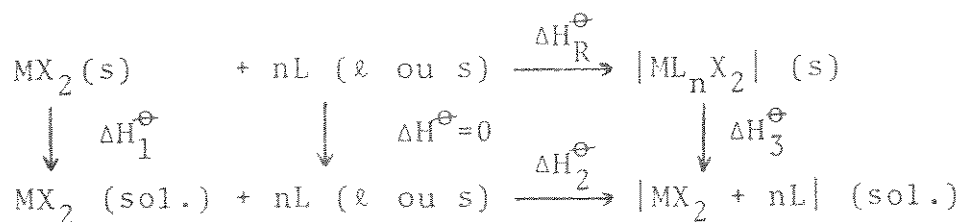
A partir das medidas calorimétricas, em solução, determinou-se, este parâmetro, que no presente caso será definido pela reação química



onde para L = TMU; M = Zn, Cd e Hg, X = Cl, Br e I e n = 1 ou 2 e para L = DMU e MU; M = Zn, Cd e Hg, X = Cl e Br e n = 1 ou 2 ou 3.

Tendo-se os valores das entalpias dos processos em solução pode-se determinar o valor de ΔH_R^\ominus , de modo ilustrativo, pelo uso de ciclos termodinâmicos dados a seguir:

Ciclo nº 1

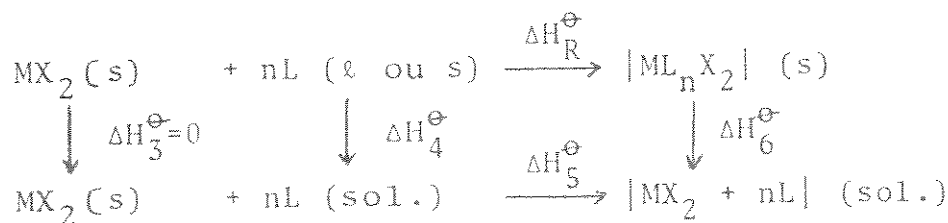


Aplicando-se a Lei de Hess a este ciclo obtem-se:

$$\Delta H_R^\ominus = \Delta H_1^\ominus + \Delta H_2^\ominus - \Delta H_3^\ominus \quad (\text{eq. 32})$$

Se por outro lado for medido o efeito térmico da dissolução do ligante (L) em lugar da dissolução do haleto metálico, obtem-se:

Ciclo nº 2



Analogamente ao caso anterior tem-se:

$$\Delta H_R^\ominus = n\Delta H_4^\ominus + \Delta H_5^\ominus - \Delta H_6^\ominus \quad (\text{eq. 33})$$

A escolha destes ciclos é uma questão de conveniência. Para usar-se o ciclo nº 1 ou nº 2 leva-se em consideração as propriedades das substâncias que compõem o sistema sob investigação. Geralmente, a magnitude de efeito térmico, a sensibilidade à umidade e a solubilidade das substâncias em um dado solvente são as propriedades que levam à escolha de um destes ciclos.

Para os cálculos de ΔH_R^\ominus referentes a todos os adutos, as medidas foram realizadas para usar-se o ciclo nº 1, pois este tornou-se mais conveniente, pelas razões já citadas no parágrafo anterior; teve-se apenas que variar o tipo de solvente.

Usando-se, portanto os valores de ΔH_1^\ominus , ΔH_2^\ominus e ΔH_3^\ominus , citados anteriormente, para o caso do aduto $\text{Hg}(\text{DMU})\text{Cl}_2$, e substituindo-se estes valores na equação 32, obteve-se

$$\Delta H_R^\ominus = -(16,84 \pm 0,20)\text{kJ mol}^{-1}$$

A incerteza em ΔH_R^\ominus neste e nos demais casos foi obtida como indicado no item 4.1. (eq. 15).

Na tabela 15 encontram-se todos os resultados das entalpias molares dos processos de dissolução, as entalpias padrão de reação ácido-base, assim como os tipos de solventes uti

Tabela 15. Entalpias das dissoluções e de reação ácido-base.

Aduto	$\Delta H_1^\ominus/A$	$\Delta H_2^\ominus/A$	$\Delta H_3^\ominus/A$	$\Delta H_R^\ominus/A$	Solvente
Zn(TMU) ₂ Cl ₂	-46,25±0,53	-6,56±0,12	30,32±0,31	-83,13±0,63	metanol
Zn(DMU) ₂ Cl ₂	-43,33±0,27	21,37±0,08	33,32±0,18	-55,28±0,33	etanol
Zn(MU) ₂ Cl ₂	-43,33±0,27	31,98±0,28	24,92±0,33	-36,27±0,51	etanol
Zn(TMU) ₂ Br ₂	-56,98±0,93	-6,12±0,30	25,58±0,89	-88,68±1,32	metanol
Zn(DMU) ₂ Br ₂	-56,98±0,93	20,55±0,27	18,65±0,22	-55,87±0,98	metanol
Zn(MU) ₂ Br ₂	-56,98±0,93	28,85±0,23	9,39±0,16	-37,52±0,97	metanol
Zn(TMU) ₂ I ₂	-68,42±1,11	-6,35±0,21	53,06±1,55	-127,83±1,92	metanol
Cd(TMU)Cl ₂	-11,96±0,16	-2,82±0,07	24,90±0,39	-44,68±0,43	etanol
Cd(DMU)Cl ₂	-11,96±0,16	8,63±0,15	26,32±0,25	-29,65±0,33	etanol
Cd(MU)Cl ₂	-11,96±0,16	12,38±0,15	23,20±0,15	-22,78±0,26	etanol
Cd(TMU)Br ₂	-6,13±0,12	-2,47±0,06	23,49±0,11	-32,09±0,18	etanol
Cd(DMU)Br ₂	-6,13±0,12	11,75±0,06	17,56±0,18	-11,94±0,22	etanol
Cd(MU)Br ₂	-6,13±0,12	15,52±0,12	18,97±0,20	-9,58±0,26	etanol
Cd(DMU) ₃ Br ₂	-6,13±0,12	34,45±0,39	45,55±0,91	-17,23±0,98	etanol
Cd(TMU) ₂ I ₂	-11,89±0,14	-6,08±0,09	44,99±0,43	-62,96±0,46	etanol
Hg(TMU)Cl ₂	+4,50±0,04	-3,20±0,02	37,82±0,41	-36,52±0,41	etanol
Hg(DMU)Cl ₂	-1,60±0,01	11,69±0,07	26,93±0,19	-16,84±0,20	metanol
Hg(DMU)Cl ₂	-1,60±0,01	23,11±0,18	37,16±0,43	-15,65±0,46	metanol
Hg(MU)Cl ₂	-1,60±0,01	15,10±0,11	27,41±0,40	-13,91±0,41	metanol
Hg(TMU)Br ₂	+3,14±0,03	-2,62±0,04	29,90±0,16	-29,38±0,16	etanol
Hg(DMU)Br ₂	+3,14±0,03	10,46±0,23	28,60±0,25	-15,01±0,34	etanol
Hg(MU)Br ₂	+3,14±0,03	14,73±0,08	31,16±0,48	-13,29±0,48	etanol

A ≡ kJ mol⁻¹

zados.

Os dados da tabela 15 sugerem várias discussões que serão feitas a seguir.

Embora os sais utilizados neste trabalho não tenham comportamento totalmente iônico e mesmo sabendo-se que os processos de dissolução são bastante complicados far-se-á uso da equação 34 (105) para a interpretação dos dados obtidos.

$$\Delta H = W_{M^+} + W_{X^-} + U \quad (\text{eq. 34})$$

onde, ΔH = entalpia de solução em diluição infinita

W_{M^+} e W_{X^-} = entalpia de solvatação dos ions metálicos M^+
e anions X^-

U = energia (entalpia) reticular

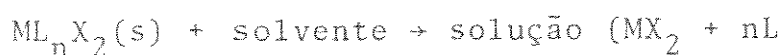
Como se verifica na tabela 15, a maioria dos processos de dissolução dos sais são exotérmicos (valores de ΔH_1^\ominus). Com base na equação 34, os valores negativos de ΔH_1^\ominus serão admitidos considerando-se que provavelmente os efeitos de solvatação são mais importantes que os de quebra da rede cristalina; para ter-se uma entalpia de solução negativa. Esta interpretação já foi feita para o caso da dissolução do cloreto de mercúrio em metanol (tabela 12). Existem também na tabela 15 entalpias de dissolução (ΔH_1^\ominus) positivas e nestes casos espera-se que o efeito de quebras da rede cristalina predomine sobre os de solvatação no solvente utilizado.

Espera-se que os efeitos de interação, em solução diluída, entre os ligantes e os haletos metálicos sejam os mínimos possíveis (46,106); portanto os valores de ΔH_2^\ominus refletem muito mais os efeitos de dissolução dos ligantes (ver ciclo nº 1) que os de interação metal-ligante.

Em todos os casos observou-se que as dissoluções dos adutos foram processos endotérmicos (valores de ΔH_3^\ominus) e pela interpretação dada aos outros casos admite-se que provavelmente os efeitos de quebras da rede cristalina sejam predominantes. Observou-se também que todas estas dissoluções foram bastante favorecidas. Para que isto aconteça, tendo em vista uma entalpia de dissolução positiva, é necessário que haja uma variação de entropia (ΔS) de magnitude considerável no sentido de que a variação de energia livre (ΔG) do sistema, dada por

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

seja negativa. Este comportamento está, portanto, de acordo com o que foi formulado na equação 30 para a dissolução do aduto, ou seja,



onde admitiu-se dissociação do aduto, em solução, e que as interações entre as espécies que o compõem sejam as mínimas possíveis. Esta situação só será aceita quando se tratar de soluções diluídas, pois em soluções concentradas estes efeitos de interação certamente surgirão.

Os valores de ΔH_R^\ominus tem sido utilizados para se comparar basicidade de ligantes e acidez de metais em adutos de mesma estrutura (106,107). Como já foi mencionado anteriormente, o único aduto que teve sua estrutura determinada foi $Cd(MU)Cl_2$ (20). Considerando-se que a substituição de ligantes semelhantes em adutos de um mesmo haleto metálico não modifica muito as estruturas, pode-se neste caso estabelecer-se comparações entre as basicidades dos ligantes quando o receptor é fixado. Portan

to, verifica-se através dos valores de ΔH_R^\ominus que a ordem de basicidade encontrada em compostos de mesmas estequiometrias, quando se fixa um dado haleto metálico e varia-se o ligante, é:



Este resultado não concorda com o trabalho de Olofsson (28), mencionado na introdução deste trabalho, onde através da equação 1 o autor não estabeleceu ordem de basicidade entre as substâncias, tetrametiluréia, trimetiluréia (TriMU) e N,N'-dimetiluréia. No caso presente a interação doador-receptor foi considerada através de reação em fase condensada (equação 31) e os receptores são diferentes do utilizado por Olofsson. Talvez devido a estas condições os resultados quanto à basicidade dos ligantes TMU e DMU não sejam concordantes. Pela sequência de basicidade apresentada anteriormente conclui-se que o maior poder doador da TMU seja originado de uma maior densidade eletrônica no oxigênio, que possivelmente possa ser devido a maiores efeitos indutivos dos grupos metilas nesta substância do que na DMU e MU.

Sejam, por exemplo, os adutos $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Br}_2$, $\text{Zn}(\text{DMU})_2\text{Br}_2$ e $\text{Zn}(\text{MU})_2\text{Br}_2$, para os quais os valores de ΔH_R^\ominus são $-88,68 \pm 1,32$, $-55,87 \pm 0,98$ e $-37,52 \pm 0,97 \text{ KJ mol}^{-1}$, respectivamente, onde observa-se não só a ordem de basicidade dos ligantes, como também, que a diferença entre os valores de ΔH_R^\ominus para os compostos com TMU e DMU é razoavelmente maior que aquela entre os compostos com DMU e MU. Esta sequência de diferenças em ΔH_R^\ominus foi observada entre os demais compostos quando o receptor é fixado. Isto levou, por conseguinte, a se fazer uma estimativa para a entalpia de reação ácido-base para adutos com trimetiluréia, que não foram preparados neste trabalho. A estimativa citada funda

mentou-se no comportamento linear apresentado no gráfico da figura 27, onde tem-se exemplos de ΔH_R^\ominus versus peso molecular (M) dos ligantes para os adutos com haletos de zinco e cádmio. Como o peso molecular da TriMU é 102,14 obteve-se, por interpolação, os valores de ΔH_R^\ominus para os compostos listados na tabela 15a, admitidos hipoteticamente como isoláveis. Como resultado desta estimativa pode-se agora estabelecer a seguinte ordem de basicidade dos ligantes considerados:

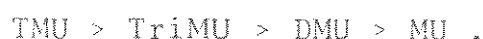


Tabela 15a. Valores de ΔH_R^\ominus estimados graficamente para adutos com trimetilurêia.

Composto	$\Delta H_R^\ominus/\text{KJ mol}^{-1}$
Zn(TriMU) ₂ Cl ₂	-69
Zn(TriMU) ₂ Br ₂	-72
Cd(TriMU)Cl ₂	-37
Cd(TriMU)Br ₂	-22
Hg(TriMU)Cl ₂	-27
Hg(TriMU)Br ₂	-22

Quando se fixa um dos doadores e varia-se o receptor observa-se que a ordem de acidez dos metais é



para sais de um mesmo halogênio e para adutos de mesma estequiometria. Exceção foi encontrada entre os compostos Cd(DMU)Br₂, Hg(DMU)Br₂, Cd(MU)Br₂ e Hg(MU)Br₂, onde os valores de ΔH_R^\ominus são: -11,94 ± 0,22; -15,01 ± 0,34; -9,58 ± 0,26 e -13,29 ± 0,48 KJ

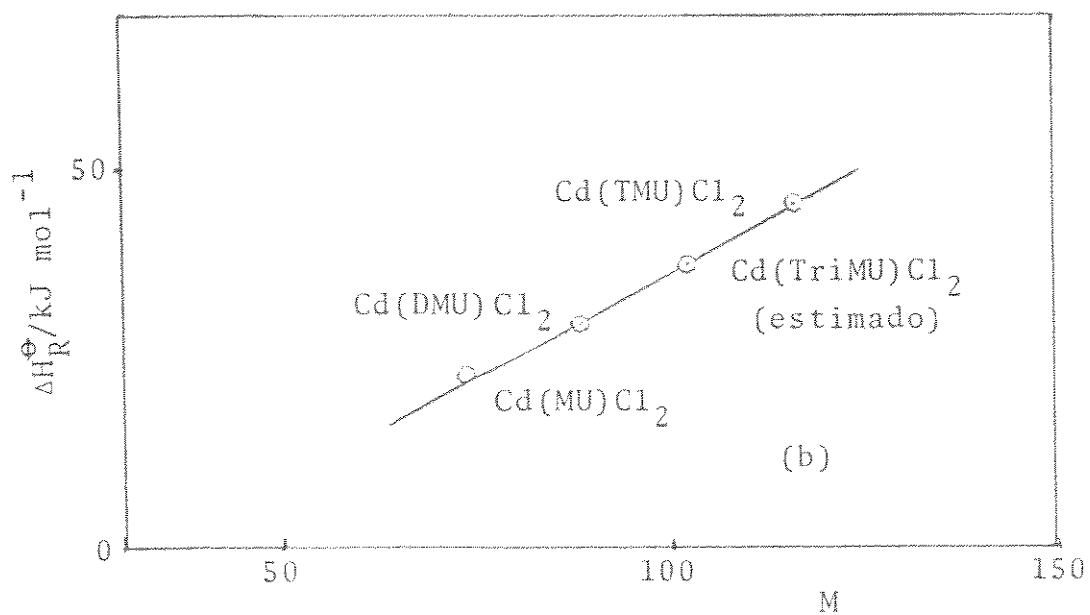
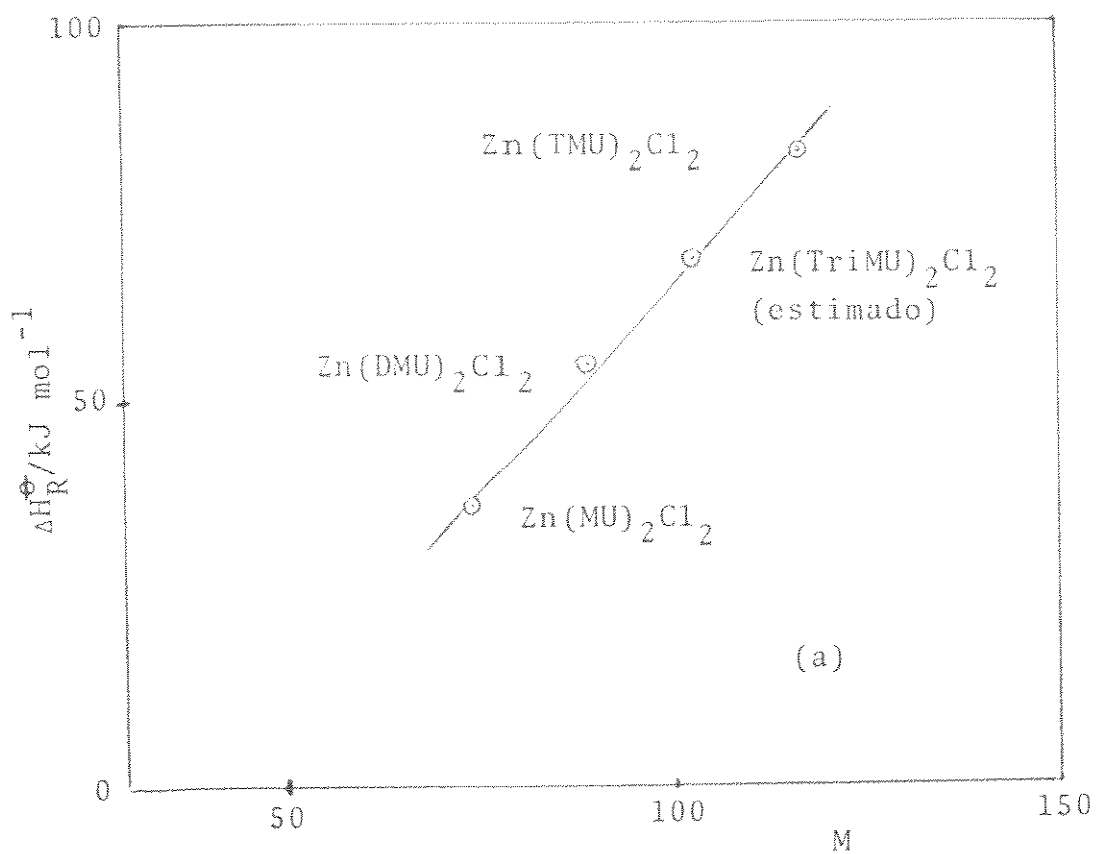


Figura 27. Gráfico utilizado para a estimativa de ΔH_R^\ominus para os compostos: a) $\text{Zn(TriMU)}_2\text{Cl}_2$, b) Cd(TriMU)Cl_2 .

mol^{-1} , respectivamente. Para estes adutos obtem-se, portanto, uma ordem inversa, ou seja $\text{Cd} > \text{Hg}$. Esta inversão de comportamento possivelmente deve-se a efeitos de energia reticular, pois as entalpias de dissolução dos adutos de mercúrio (valores de ΔH_3^\ominus - Tabela 15) são sensivelmente maiores que as dos compostos de cádmio para a série em questão.

4.10. Entalpia Padrão de Formação da N,N'-dimetiluréia e da Metiluréia

Para se obter os valores das entalpias padrão de formação da DMU e da MU e por conseguinte as dos adutos preparados, fizeram-se então as medidas das energias internas de combustão (ΔU_c) destas substâncias.

Em uma reação de combustão, realizada em uma bomba calorimétrica, o calor medido é, de acordo com a Primeira Lei da Termodinâmica, igual à variação de energia (ΔU_c), pois a transformação ocorre sob volume constante (108).

Nas medidas de combustão é necessário ter-se conhecimento prévio das características dos estados inicial e final do sistema em estudo, no sentido de que não só o instrumento de medida seja escolhido adequadamente como também saber quais as correções que devem ser feitas no valor medido de ΔU_c (109,110).

Existem compostos, tais como os de composição C_aH_b , $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c$ e $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$, para os quais a composição química do estado final é bem estabelecida e nestes casos um calorímetro com bomba do tipo estática proporciona bons resultados. Se forem compostos contendo, por exemplo, enxofre, um calorímetro com bomba do tipo rotativa torna-se mais conveniente (111).

As experiências de combustão normalmente não são fei-

tas nas condições padrões (pressão de 101,325 KPa e geralmente temperatura de 298 K). Usa-se pressão de oxigênio da ordem de 30 Kg/cm² (=2941,87 KPa) e a temperatura é a do local da experiência. Além disto ocorrem outras transformações químicas paralelas ao processo de combustão que devem ser conhecidas. Portanto, as correções no valor medido de ΔU_c - citadas na literatura - levam em consideração, de um modo geral, os seguintes fatos (112):

- Efeitos Físicos

- a) Compressão de fases condensadas
- b) Compressão de fases gasosas

Onde estes efeitos, (a) e (b), são obtidos pelo uso da expressão termodinâmica

$$\left(\frac{\partial U}{\partial P}\right)_T = -T \left(\frac{\partial V}{\partial T}\right)_P - P \left(\frac{\partial V}{\partial P}\right)_T \quad (\text{eq. 35})$$

- c) Dissolução dos gases na fase aquosa formada
- d) Vaporização da água
- e) Diluição da fase aquosa

- Correção de ΔH_c da temperatura da experiência para 298 K, pelo uso da equação de Kirchhoff

Se a temperatura em que foi feita uma determinada experiência estiver próxima de 298 K será evidente que tal correção poderá tornar-se negligenciável.

- Transformações químicas

Calores de reações, que ocorrem paralelamente ao processo de combustão, como por exemplo, a formação de ácido nítri

co e a queima do fio metálico utilizado para a ignição (110).

Uma vez obtido o valor da variação de energia interna, já corrigido, obtem-se o valor da entalpia padrão de combustão referente ao composto, sob investigação, pela equação

$$\Delta H_c^\ominus(\text{composto}) = \Delta U_c^\ominus(\text{composto}) + \Delta nRT \quad (\text{eq. 36})$$

onde Δn = diferença entre número de moles dos produtos gasosos e reagentes gasosos.

Nos itens subseqüentes omitiremos o subscrito "composto" nas equações contendo os termos ΔH^\ominus ou ΔU^\ominus .

Muitas correções são, às vezes, da ordem dos erros experimentais e assim pouco influem nos valores medidos das energias de combustão. Para fins de exemplificação, nas combustões da ciclopropilamina por Good e Moore (113) e da oxazola e isoxazola por McCormick e Hamilton (114) as correções nas energias internas de combustão para as condições padrões foram de cerca de 0,05 % dos valores medidos.

No presente caso entre as correções citadas, anteriormente, a única realizada foi para a formação do ácido nítrico, cujas quantidades, em cada experiência, foram determinadas como já citado no item 3.11. Para a energia de formação deste ácido a partir de oxigênio gasoso, nitrogênio gasoso e água líquida (eq. 37) foi usado o valor de $59,7 \text{ kJ mol}^{-1}$ (115)



A variação de temperatura (ΔT) de cada experiência, tanto para calibração como para as medidas de ΔU_c^\ominus dos ligantes, foi obtida empregando-se o método de Dickinson (104) no gráfico traçado de temperatura versus tempo. Por este método o valor de

ΔT (ver figura 28), já corrigido o efeito térmico de agitação e o de fluxo de calor entre as camisas interna e externa, será o comprimento \underline{cd} quando as áreas \underline{A} e \underline{B} forem iguais, o que é feito extrapolando-se as partes lineares \underline{a} e \underline{b} e medindo-se as citadas áreas relativas a um tempo \underline{t} .

4.10.1. Calibração do Calorímetro

A capacidade calorífica (C) do calorímetro como citado no item 3.11 foi determinada através da combustão do ácido benzóico, cuja energia interna de combustão (ΔU_C^0) foi tomada como $26435,1 \pm 2,9 \text{ JK}^{-1}$ (116).

Na combustão para calibração do calorímetro foi feita a análise volumétrica para o ácido nítrico, mas os dados não indicaram a formação deste, o que evidencia a pureza do oxigênio utilizado.

Com os valores de ΔT de cada medida e as considerações sobre correções já feitas, obteve-se o valor da capacidade calorífica pela expressão seguinte, em unidades J grau^{-1} .

$$C = (26435,1 \pm 2,9) \frac{m}{\Delta T} \quad (\text{eq. 38})$$

sendo \underline{m} a massa de ácido benzóico usada.

O valor de \underline{C} foi obtido de quatro medidas, cujos resultados encontram-se na tabela 16.

Foram calculados a média e o desvio padrão da média da relação $m/\Delta T$, obtendo-se assim que:

$$C = (26435,1 \pm 2,9) (0,3863 \pm 4,6 \times 10^{-4})$$

A combinação das incertezas conforme método já mencionado (item 4.1 - eq. 17) levou a obter-se:

$$C = (10211,88 \pm 12,13) \text{JK}^{-1}$$

Tabela 16. Dados obtidos na calibração com ácido benzóico.

Experiência	Massa (g)	ΔT ($^{\circ}\text{C}$)	$m/\Delta T$
1	0,2725	0,703	0,3876
2	0,4996	1,294	0,3861
3	0,5052	1,309	0,3859
4	0,5820	1,510	0,3863

4.10.2. Energia interna de combustão da N,N'-dimetiluréia e Metiluréia

Seguindo-se o mesmo procedimento e em condições idênticas, quando da calibração com ácido benzóico, realizou-se seis medidas de ΔU_C para cada substância. Em cada medida foi feita a determinação volumétrica do ácido nítrico formado.

Na tabela 17 apresentam-se os resultados das medidas de variação de temperatura com o tempo para uma amostra de DMU e na figura 28 o gráfico correspondente a estes dados.

Usando-se o valor de C, a variação de temperatura (ΔT), determinada graficamente, e introduzindo-se a correção devido a formação de ácido nítrico (q_n), calculou-se a energia interna padrão de combustão (ΔU_C^{\ominus}) da DMU e MU, pela equação:

$$-\Delta U_{C/M}^{\ominus} = \frac{C\Delta T - q_n}{m} \quad (\text{eq. 39})$$

onde: M = massa molecular

Tabela 17. Dados obtidos na combustão de uma amostra de 0,4134 g de N,N'-dimetiluréia.

Tempo/s	Temperatura relativa/°C
240	0,726
480	0,746
720	0,766
930	0,785
1020	0,793
1110	0,802
1200	0,810 *
1230	0,900
1260	1,150
1305	1,470
1350	1,610
1410	1,695
1470	1,733 $\Delta T=0,95^{\circ}\text{C}$
1515	1,750
1545	1,760
1590	1,770
1635	1,776
1665	1,780
1695	1,784
1755	1,790
1860	1,796
1950	1,803
2040	1,807
2340	1,822
2520	1,830
2700	1,840

* Momento de ignição.

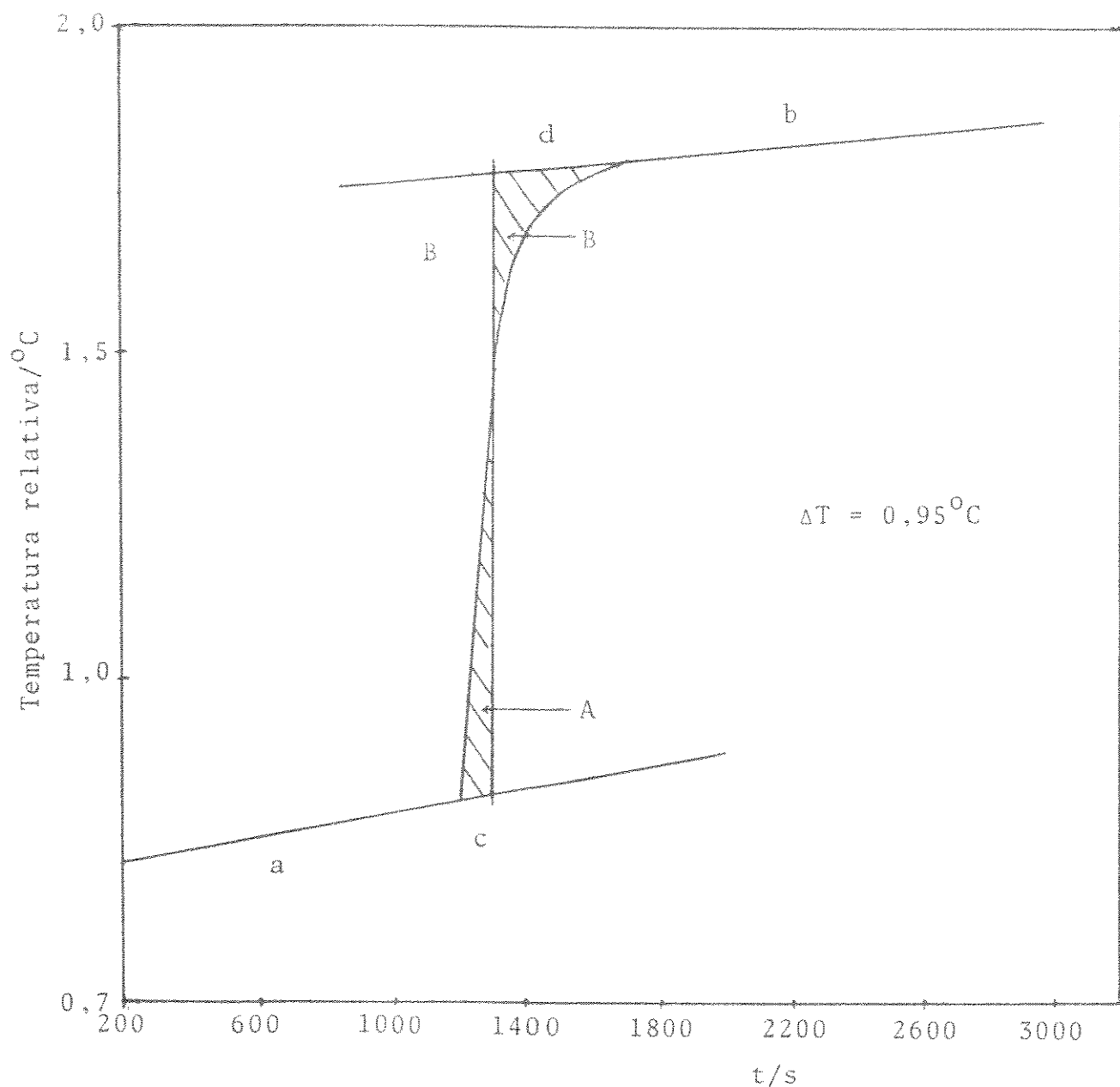


Figura 28. Gráfico obtido para a combustão de 0,4134 g de DMU.

m = massa de substância utilizada

$q_n = 59,7 \times n \text{HNO}_3$

n = número de moles de HNO_3 formados.

Com a finalidade de procurar-se um melhor tratamento estatístico para os dados obtidos, a equação 39 foi colocada na forma

$$-\Delta U_{c/M}^{\ominus} = C \frac{\Delta T}{m} - \frac{q_n}{m} \quad (\text{eq. 40})$$

para cujos valores das relações $\Delta T/m$ e q_n/m foram calculadas as médias e os respectivos desvios padrões das médias, conforme mencionado no item 4.1.

Nas tabelas 18 e 19 encontram-se os resultados das medidas para a DMU e MU respectivamente.

Tabela 18. Dados referentes à combustão da DMU a 298 K.

$\frac{m}{g}$	$\frac{\Delta T}{^{\circ}C}$	$n_{HNO_3} \times 10^4$	$\frac{q_n \times 10^2}{KJ}$	$\Delta T/m$	$\frac{q_n}{m} \times 10^2$
0,4134	0,950	6,26	3,73	2,298	9,04
0,4368	0,994	6,60	3,94	2,276	9,02
0,4373	0,981	6,63	3,95	2,243	9,05
0,4596	1,034	6,30	3,76	2,249	8,18
0,5064	1,146	7,38	4,40	2,263	8,70
0,5118	1,147	7,57	4,51	2,241	8,80

Com os dados da tabela anterior, encontrou-se que as médias e os respectivos desvios padrões das médias das relações $\Delta T/m$ e q_n/m , foram:

$$\frac{\Delta T}{m} = 2,262 \pm 9 \times 10^{-3}$$

$$\frac{q_n}{m} = 0,88 \pm 1,36 \times 10^{-3}$$

Substituindo-se estes valores e o de C na equação 40 obtém-se

$$\Delta U_{C/M}^{\oplus} = - \left| (10,21188 \pm 0,01213) (2,262 \pm 0,09) - (0,088 \pm 0,00136) \right|$$

Fazendo-se as operações indicadas na expressão anterior e combinando-se as incertezas relacionadas a cada termo

Tabela 19. Dados relativos à combustão da MU a 298 K.

$\frac{m}{g}$	$\frac{\Delta T}{^{\circ}C}$	$n_{HNO_3} \times 10^4$	$\frac{q_n \times 10^2}{KJ}$	$\Delta T/m$	$\frac{q_n/m}{\times 10^2}$
0,4265	0,764	5,52	3,29	1,791	7,7
0,4369	0,805	5,52	3,29	1,843	7,5
0,4912	0,880	6,48	3,86	1,792	7,8
0,4995	0,889	6,65	3,97	1,779	7,9
0,5723	1,043	7,38	4,40	1,822	7,7
0,7191	1,291	9,63	5,75	1,792	7,9

desta expressão, obtém-se:

$$\Delta U_{C/M}^{\ominus} (\text{DMU}, s, 298 \text{ K}) = -(23,011 \pm 0,096) \text{ kJ/g}$$

Portanto,

$$\Delta U_C^{\ominus} (\text{DMU}, s, 298 \text{ K}) = -(2027,49 \pm 8,46) \text{ kJ mol}^{-1}$$

Procedendo-se de modo idêntico ao caso anterior encontrou-se que

$$\Delta U_C^{\ominus} (\text{MU}, s, 298 \text{ K}) = -(1358,25 \pm 7,56) \text{ kJ mol}^{-1}$$

No sentido de se procurar situar os dados de combustão procurou-se correlacioná-los com dados da literatura para a uréia e outros derivados metilados desta. Verificou-se que ΔU_C^{\ominus} para a uréia (117), trimetiluréia (118) e tetrametiluréia (7), cujos valores são $-633,68$; $-2673,38$ e $-3424,67 \text{ kJ mol}^{-1}$, respectivamente, é função linear das respectivas massas moleculares. Aproveitando-se desta correlação inseriu-se os dados para DMU e MU. Observou-se então que a curva traçada de ΔU_C^{\ominus} versus massa molecular (M) para a uréia e os quatro derivados citados possibilitou

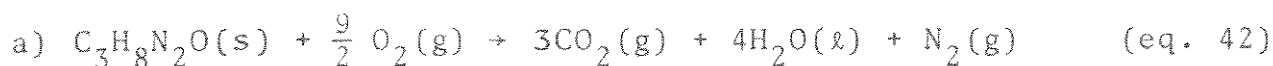
a obtenção da equação seguinte

$$-\Delta U_C^\ominus (\text{uréias}) = 49,14 \times M - 2305,15 \quad (\text{eq. 41})$$

que foi encontrada aplicando-se o método de mínimos quadrados aos dados referidos. Se os valores de ΔU_C^\ominus , para cada uma das uréias mencionadas, forem calculados pela equação 41 verificar-se-á um erro relativo médio de apenas 1% em relação aos valores experimentais. Este fato demonstra a aceitabilidade dos dados referentes à DMU e MU.

4.10.3. Cálculos das entalpias padrão de combustão da N,N'-Dimetiluréia e Metiluréia

As entalpias padrão de combustão destas substâncias (DMU = $C_3H_8N_2O$ e MU = $C_2H_6N_2O$) a 298 K foram calculadas a partir dos respectivos valores de ΔH_C^\ominus e também considerando as reações (a) e (b) a seguir:



Nesta reação $\Delta n = 3 + 1 - \frac{9}{2} = -\frac{1}{2}$ e assim substituindo-se o correspondente valor de ΔU_C^\ominus e os de Δn e T na equação 36 encontra-se:

$$-\Delta H_C^\ominus (\text{DMU}, s, 298 \text{ K}) = (202,8,73 \pm 8,46) \text{ kJ mol}^{-1}$$

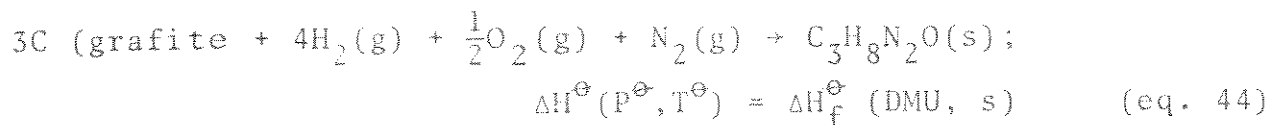


Neste caso $\Delta n = 2 + 1 - 3 = 0$. Portanto, procedendo-se similarmente à situação precedente obtem-se:

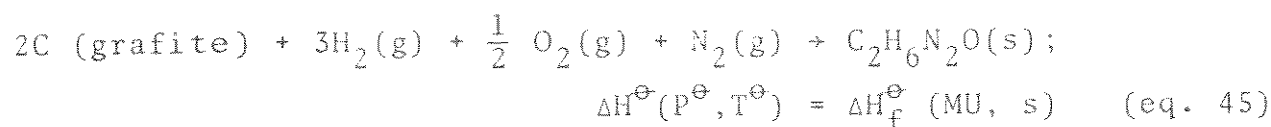
$$-\Delta H_C^\ominus (\text{MU}, s, 298\text{K}) = -\Delta U_C^\ominus (\text{MU}, s, 298\text{K}) = (1358,25 \pm 7,56) \text{ kJ mol}^{-1}$$

4.10.4. Cálculos das entalpias padrão de formação da N,N'-dimetiluréia e Metiluréia

Estes parâmetros que são definidos pelos processos



e



foram então calculados, aplicando-se a Primeira Lei da Termodinâmica às reações referentes as equações 42 e 43 e tomando-se os valores de $-(393,51 \pm 0,13)\text{kJ mol}^{-1}$ e $-(285,83 \pm 0,04)\text{kJ mol}^{-1}$ para as entalpias padrão de formação do dióxido de carbono gasoso e água líquida (119). Deste modo obtem-se que:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{DMU}, \text{s}, 298 \text{ K}) = -(295,13 \pm 8,47)\text{kJ mol}^{-1} \text{ e}$$
$$\Delta H_f^\ominus(\text{MU}, \text{s}, 298 \text{ K}) = -(286,17 \pm 7,56)\text{kJ mol}^{-1}$$

As incertezas nos valores de ΔH_f^\ominus são os desvios padrão da média e incluem todas as incertezas precedentes.

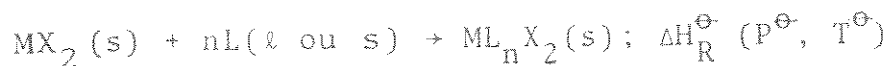
Como o objetivo das medidas de combustão foi a determinação destes dois últimos parâmetros e considerando-se as recomendações de Rossini (120), para tratamentos estatísticos de dados termoquímicos, achou-se conveniente multiplicar por dois as respectivas incertezas nos valores de ΔH_f^\ominus . Assim, tem-se:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{DMU}, \text{s}, 298 \text{ K}) = -(295,13 \pm 16,94)\text{kJ mol}^{-1} \text{ e}$$
$$\Delta H_f^\ominus(\text{MU}, \text{s}, 298 \text{ K}) = -(286,17 \pm 15,12)\text{kJ mol}^{-1}$$

que foram os valores utilizados.

4.11. Entalpia Padrão de Formação dos Adutos (ΔH_f^\ominus)

Usando-se a reação ácido-base em fase condensada, dada a seguir, pode-se chegar ao valor da entalpia padrão de formação de cada aduto.



Aplicando-se a Primeira Lei da Termodinâmica a esta transformação, obtem-se ΔH_f^\ominus (aduto) pela expressão:

$$\Delta H_f^\ominus(ML_nX_2; s, P^\ominus, T^\ominus) = \Delta H_f^\ominus(MX_2; s, P^\ominus, T^\ominus) + n\Delta H^\ominus(L; \ell \text{ ou } s, P^\ominus, T^\ominus) + \Delta H_R^\ominus(P^\ominus, T^\ominus) \quad (\text{eq. 46})$$

Numa forma mais simples tem-se

$$\Delta H_f^\ominus(\text{aduto}) = \Delta H_f^\ominus(MX_2) + n\Delta H_f^\ominus(L; \ell \text{ ou } s) + \Delta H_R^\ominus \quad (\text{eq. 47})$$

As entalpias padrão de formação dos haletos metálicos que se referem à transformação



foram obtidas da literatura (tabela 20). Os valores de ΔH_f^\ominus dos ligantes, determinados, por calorimetria de combustão, encontram-se também na tabela 20. Deixa-se de apresentar os erros nos valores de ΔH_f^\ominus dos adutos (tabela 29) devido as entalpias de formação dos haletos metálicos e da TMU não virem acompanhados das respectivas incertezas.

4.12. Entalpia Padrão de Vaporização da Tetrametiluréia

Como a tetrametiluréia é líquida à temperatura ambiente e nos cálculos dos parâmetros energéticos dos adutos, faz-se necessário conhecer o valor de sua entalpia padrão de vaporização

Tabela 20. Entalpias padrão de formação e de sublimação dos haletos metálicos e de formação dos ligantes.

Substância	$\Delta H_f^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.	$\Delta H_{\text{sub}}^\ominus / \text{kJ mol}^{-1}$	Ref.
ZnCl ₂	-415,1	(121)	149	121
ZnBr ₂	-328,7	(121)	131	122
ZnI ₂	-208,0	(121)	120	122
CdCl ₂	-391,5	(121)	181,2	123
CdBr ₂	-316,2	(121)	151,5	122
CdI ₂	-203,3	(121)	137,7	122
HgCl ₂	-224,3	(121)	82,8	124
HgBr ₂	-170,7	(121)	84,1	124
TMU	-254,4	(7)	51,12 ± 0,73 (ΔH_V^\ominus)	
DMU	-295,13 ± 16,94		85,4	
MU	-286,17 ± 15,12		78,2	

(ΔH_V^\ominus), fez-se então esta determinação por medida de pressão de vapor.

O método dinâmico utilizado baseia-se no estabelecimento do equilíbrio líquido-vapor. No caso presente, como já citado, este equilíbrio foi alcançado fixando-se a pressão externa e verificando-se a temperatura de ebulição correspondente.

Pela Segunda Lei da Termodinâmica a condição para estabelecer-se o referido equilíbrio, é:

$$\mu(\text{líquido}) = \mu(\text{vapor}) \quad (\text{eq. 48})$$

sendo μ = potencial químico.

Baseando-se na condição da equação 48 chega-se à equação de Clausius-Clapeyron, cuja forma utilizada foi (125):

$$\frac{d \log P}{d \left(\frac{1}{T}\right)} = - \frac{\Delta H_V}{2,303 RZ} \quad (\text{eq. 49})$$

onde Z = fator de compressibilidade.

Nas medidas realizadas considerou-se $\Delta H_V = \Delta H_V^\ominus$, pois para pequenos intervalos de temperatura e pressão ΔH_V praticamente não varia (126).

Os resultados de doze pares de medida de pressão e temperatura encontram-se na tabela 21. Apresenta-se também na figura 29 o gráfico de $\log P$ versus $1/T$ para os dados coletados.

Além dos pontos da tabela 21 foram obtidos outros em regiões de pressões superiores e inferiores, mas observou-se desvios da linearidade nestas regiões. Em vista disto, usou-se, para os cálculos, somente os 12 pontos indicados na figura 29. Aos desvios observados pode-se supor que sejam devidos às aproximações feitas na dedução da equação de Clausius-Clapeyron, como também podem ser devidos às características do próprio aparelho de medida.

4.12.1. Cálculo de ΔH_V^\ominus

Este cálculo foi feito obtendo-se, pelo método de mínimos quadrados, o coeficiente angular da curva de $\log P$ versus $1/T$ (figura 29) e calculando-se o valor do fator Z . O valor encontrado para o coeficiente angular foi $2687,40 \pm 38,35$.

O uso do fator Z , que mede o desvio da idealidade de (127), tem demonstrado que os valores de ΔH_V assim calculados tornam-se bem mais concordantes com os valores medidos por métodos calorimétricos diretos (128).

O valor de Z foi calculado pela equação de Berthelot (128), ou seja:

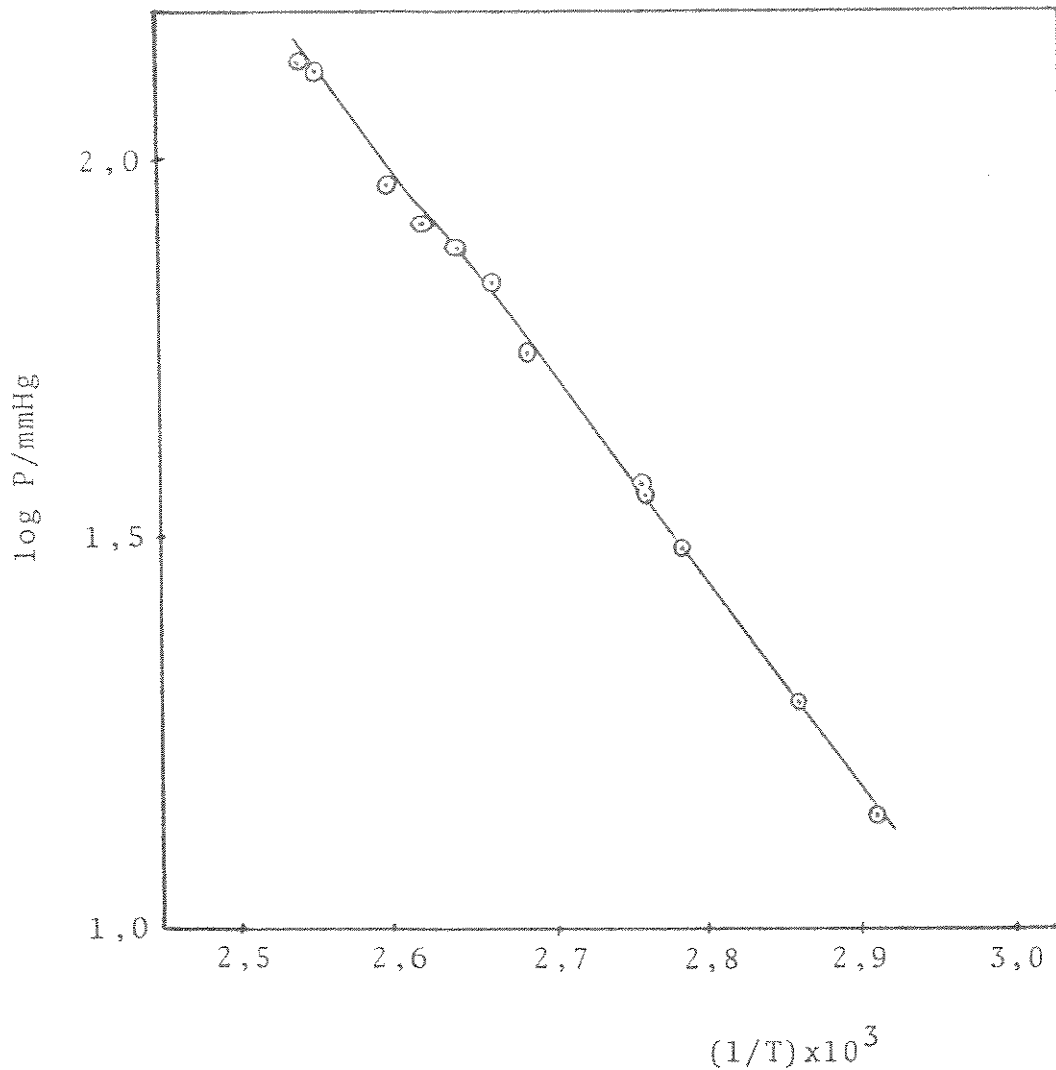


Figura 29. Gráfico de log P versus 1/T para a TMU.

$$Z = 1 + \frac{9}{128} \frac{T_c P}{P_c T} \left(1 - 6 \frac{T_c^2}{T^2} \right) \quad (\text{eq. 50})$$

As constantes críticas P_c e T_c , necessárias a este cálculo, foram estimadas pelas equações de Meissner e Redding descritas por Janz (129):

$$T_c = (1,027 T_B + 159) \text{ K} \quad (\text{eq. 51})$$

$$T_B = 449,65 \text{ K (temperatura de ebulição normal)}$$

$$P_c = \left(\frac{20,8 T_c}{V_c - 8} \right) \text{ atm} \quad (\text{eq. 52})$$

e o volume crítico (V_c) foi calculado pela equação

$$V_c = (0,377 \bar{P} + 11,0)^{1,25} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \quad (\text{eq. 53})$$

onde \bar{P} é chamado de parâcora que é uma propriedade principalmente aditiva para muitos compostos orgânicos e pode ser estimada com muita exatidão pela somatória de contribuições atômicas e estruturais. Usando-se estas contribuições (129) obteve-se:

$$\bar{P} = 297,4$$

Substituindo-se os respectivos valores nas equações 51, 52 e 53 resulta:

$$\begin{aligned} V_c &= 410,12 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1} \\ P_c &= 32,11 \text{ atm} (= 3253,55 \text{ K Pa}) \\ T_c &= 620,79 \text{ K} \end{aligned}$$

Com os valores de P_c e T_c calculou-se o valor médio de $Z = 0,994$ usando-se todos os pares de P e T experimentais na equação 50.

A entalpia de vaporização da TMU foi então calculada pela expressão:

$$\Delta H_V^\ominus = \text{coef. ang. } 2,303 \times R \times Z \quad (\text{eq. 54})$$

Substituindo-se os dados obteve-se

$$\Delta H_V^\ominus = 51,12 \pm 1,46 \text{ kJ mol}^{-1}$$

onde a incerteza é duas vezes o desvio padrão da média.

Com o valor, já citado, do coeficiente angular e o do coeficiente linear obtido do mesmo modo, foi proposta a equação

$$\log(P/\text{mmHg}) = 8,972 - 2687,40/(T/K) \quad (\text{eq. 55})$$

Tabela 21. Dados de pressão de vapor e temperatura para a tetrametiluréia.

Experiência	Pressão mmHg	Temperatura K
1	13,9	344,15
2	19,5	349,95
3	31,2	359,35
4	36,9	361,65
5	37,2	362,85
6	55,4	372,25
7	67,2	375,95
8	78,5	379,15
9	82,7	381,15
10	94,3	384,75
11	132,3	392,15
12	134,8	393,65

que é válida para a faixa de temperatura de 344,15 a 393,65 K.

4.13. Entalpias Padrão de Sublimação da N,N'-dimetiluréia e Metiluréia

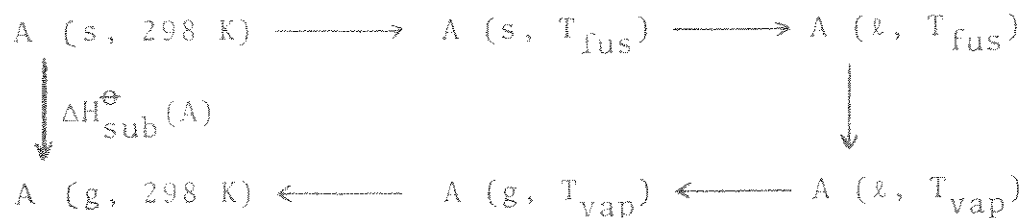
Para os cálculos de parâmetros termodinâmicos dos adutos, como por exemplo as entalpias padrão de decomposição, necessitou-se dos valores das entalpias padrão de sublimação destas substâncias que foram obtidas a partir de medidas calorimétricas e métodos estimativos.

Na avaliação da entalpia padrão de sublimação, definida para o caso de uma substância química A pela variação de entalpia de transformação



fez-se uso do ciclo termodinâmico N° 3 que ilustra a obtenção de $\Delta H_{\text{sub}}^{\ominus}$ do modo como foi calculado este parâmetro para a DMU e a MU.

Ciclo n° 3



Do ciclo, obtém-se:

$$\begin{aligned}
 \Delta H_{\text{sub}}^{\ominus} (A, 298\text{K}) = & \int_{298}^{T_{\text{fus}}} C_p^{\ominus}(\text{s}) dT + \Delta H_{\text{fus}}^{\ominus} (T_{\text{fus}}, \text{K}) + \int_{T_{\text{fus}}}^{T_{\text{vap}}} C_p^{\ominus}(\text{l}) dT + \\
 & + \Delta H_{\text{vap}}^{\ominus} (T_{\text{vap}}, \text{K}) + \int_{T_{\text{vap}}}^{298} C_p^{\ominus}(\text{g}) dT \quad (\text{eq. 57})
 \end{aligned}$$

Os valores das grandezas necessárias ao uso da equação anterior para os cálculos de $\Delta H_{\text{sub}}^{\ominus}$ para a DMU e a MU serão dados a seguir.

4.13.1. Entalpias Padrão de fusão e vaporização da N,N'-dimetiluréia e Entalpia Padrão de fusão da Metiluréia

As grandezas $\Delta H_{\text{fus}}^{\ominus}$, $\Delta H_{\text{vap}}^{\ominus}$, $C_p^{\ominus}(\text{s})$ e $C_p^{\ominus}(\text{l})$, já mencionado no item 3.12 foram determinadas por Calorimetria Exploratória Diferencial que é uma técnica relativamente recente e que oferece certas vantagens. O uso de pequenas quantidades de amostra e a rapidez das medidas são aspectos importantes; inclusive, pelo fato de ser rápida a medida, os efeitos de decomposição térmica são minimizados (36).

Os valores dos parâmetros medidos através desta

técnica são proporcionais às áreas dos picos obtidos durante uma transformação energética. O registro da medida já é diretamente referido à unidade de entalpia, pois na curva resultante da transição tem-se no eixo das abscissas o registro da temperatura e no eixo das ordenadas o da variação de entalpia com o tempo (dH/dt).

Por esta técnica a variação de entalpia que ocorre durante qualquer transição (t) é dada por (54):

$$\Delta H_t = \frac{K \times R \times A}{W \times S} \quad (\text{eq. 58})$$

onde ΔH_t = variação de entalpia da transição

K = constante de calibração do aparelho

R = potência elétrica utilizada

A = área sob o pico da transição

W = massa da amostra

Há dois métodos para se chegar ao valor da entalpia de transição da amostra ($\Delta H_{t,am}$):

a) Obtem-se a curva para a variação de entalpia correspondente à transição de um padrão (p) e depois para amostra (am) em questão. Comparando-se a equação 58 para os dois casos, tem-se

$$\Delta H_{t(am)} = \Delta H_{t(p)} \frac{W_p \times A_{am} \times R_{am} \times S_p}{W_{am} \times A_p \times R_p \times S_{am}} \quad (\text{eq. 59})$$

A notação utilizada nesta equação é a mesma que a da equação 58.

b) Procura-se obter o valor da constante de calibração (K) do aparelho repetindo-se várias vezes a transição para um padrão (36). Assim, conhecidas as condições de operação do aparelho e o valor da entalpia de transição do padrão calcula-se K pela expressão seguinte, que é derivada da equação 58

$$K = \Delta H_{t(p)} \times \frac{W \times S}{R \times A} \quad (\text{eq. 60})$$

Neste trabalho optou-se pelo segundo método, utilizando-se o Índio metálico como padrão, cuja entalpia de fusão é conhecida.

Para encontrar-se o valor da constante de calibração (K) utilizou-se o valor de 6,79 cal/g para a entalpia de fusão de Índio (54).

Os resultados das sete medidas efetuadas encontram-se na tabela 22.

O valor da constante \underline{K} , calculado pela equação 60 foi encontrado tirando-se a média dos valores listados na tabela 22. Deste modo, obteve-se

$$K = (39,4 \pm 0,05) 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$$

A incerteza que aparece no valor da constante K é o desvio padrão da média.

Tabela 22. Dados obtidos na calibração com Índio metálico.

Experiência	Índio m/mg	Área/cm ²	Kx10 ³ /cm ⁻¹
1		15,28	39,76
2	6,72	15,48	39,29
3		15,23	39,95
4		20,82	39,40
5	4,531	21,01	39,05
6		20,81	39,42
7		21,06	38,95

Em aparelhos de análise térmica que permitem a obtenção de medidas similares às que foram realizadas neste trabalho, é demonstrado que a constante de calibração do aparelho varia com a temperatura, acontecendo isto, por exemplo, para os instrumentos de análise térmica diferencial (DTA); mas o mesmo não acontece para o caso do calorímetro exploratório diferencial fabricado pela Perkin Elmer (130) que foi o instrumento utilizado neste trabalho.

Os valores das entalpias de fusão e de vaporização da dimetiluréia foram calculados a partir de quatro medidas, enquanto que o correspondente à fusão da metiluréia foi calculado com base em sete medidas.

Na figura 30 encontram-se exemplos das diversas curvas obtidas para a fusão do Índio e da MU e na figura 31 para a vaporização da DMU.

Com o valor da constante de calibração do aparelho, calculou-se estes parâmetros segundo a recomendação já citada (120), usando-se a equação 58, na forma

$$\frac{\Delta H}{K} = \frac{W S}{R A} \quad (\text{eq. 61})$$

onde foi avaliado, para cada medida e cada composto, o valor de $\Delta H/K$ a partir dos dados experimentais que serão apresentados, mais detalhadamente, no apêndice B (tabelas 1 a 3).

Na tabela 23 listam-se os resultados de $\Delta H/K$ para a fusão e vaporização da DMU, como também para a fusão da MU.

Calculou-se as médias e os desvios padrões das médias das relações H/K (tabela 23) e depois as variações de entalpia para cada caso fazendo-se a combinação das incertezas, tal como foi feito para os dados de combustão. Assim, obteve-se:

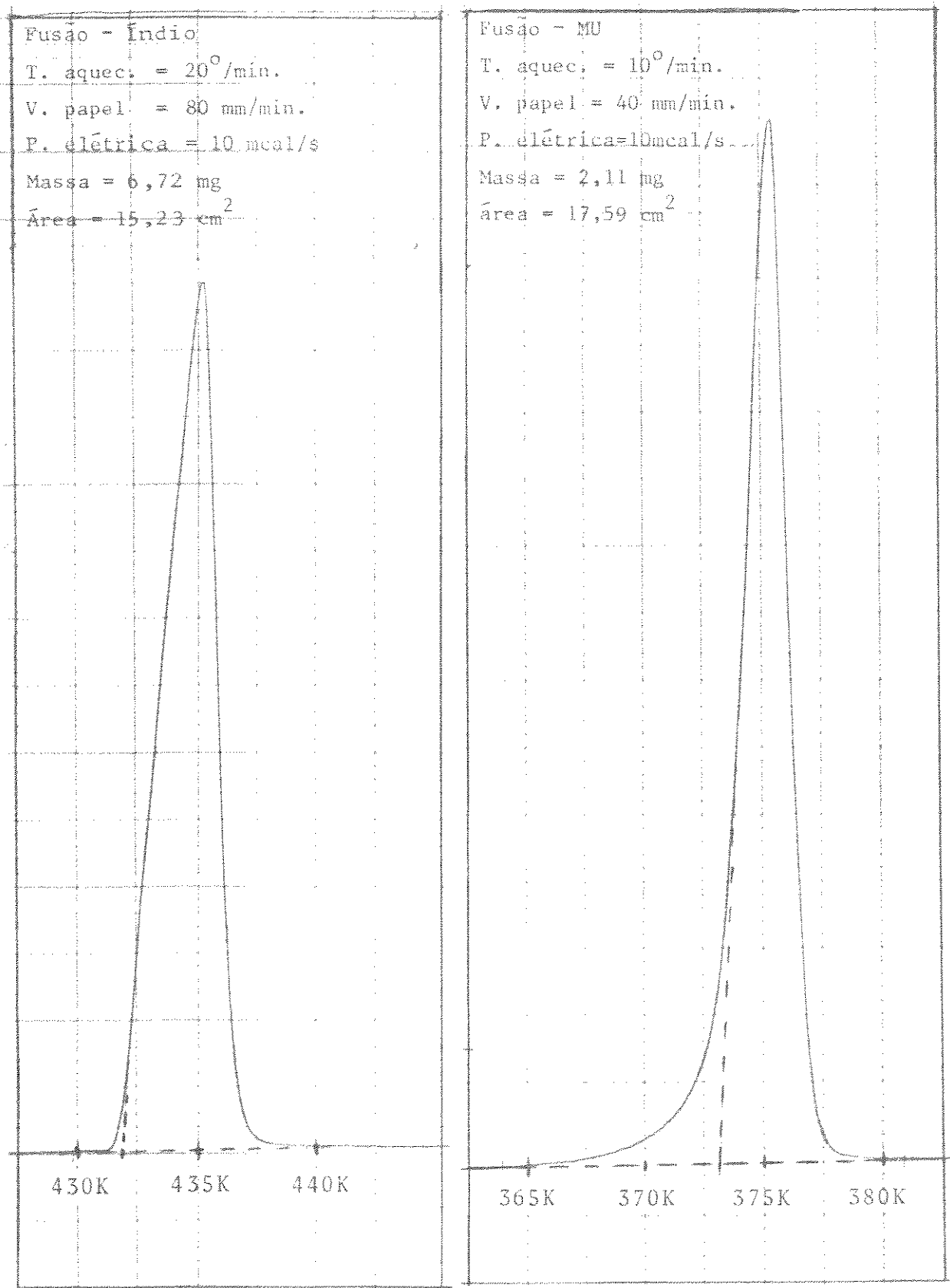


Figura 30. Curvas de transição para a fusão do Índio e da MU.

$$\Delta H_{\text{fus}}^{\ominus} (\text{DMU}, 379 \text{ K}) = (12,88 \pm 1,42) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{vap}}^{\ominus} (\text{DMU}, 498 \text{ K}) = (62,63 \pm 2,1) \text{ kJ mol}^{-1}$$

$$\Delta H_{\text{fus}}^{\ominus} (\text{MU}, 373 \text{ K}) = (14,93 \pm 0,16) \text{ kJ mol}^{-1}$$

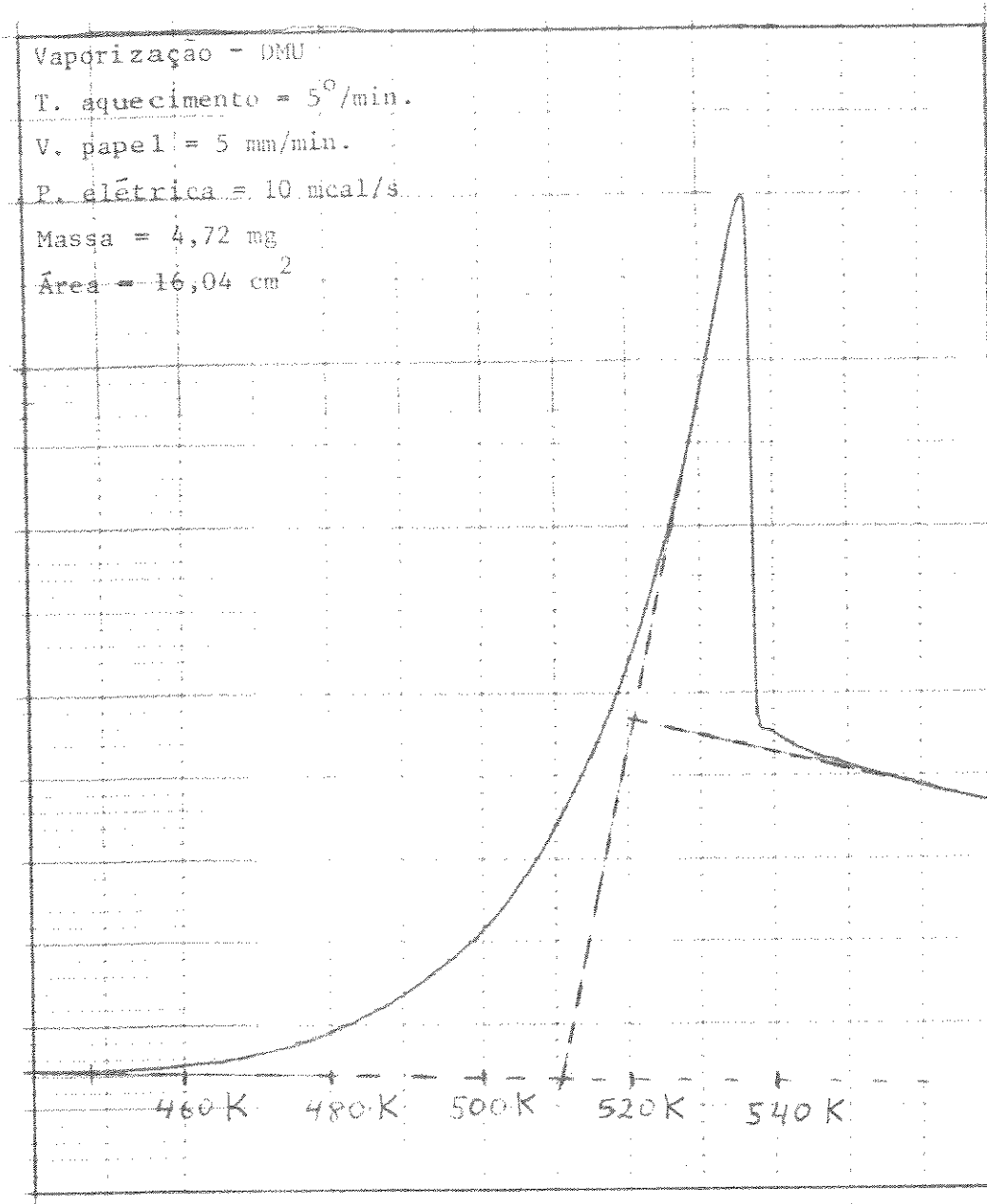


Figura 31. Exemplo de curva obtida para a vaporização da DMU.

Tabela 23. Resultados para a fusão e vaporização da DMU e fusão da MU.

Substância	$(\Delta H/K)/J.cm.g^{-1}$ (fusão)	$(\Delta H/K)/J.cm.g^{-1}$ (vaporização)
DMU	3677	16309
	3711	19405
	3711	19409
	3744	17066
MU	5104	
	5092	
	5137	
	4978	
	5230	
	5083	
	5156	

Encontrou-se na literatura (36) os valores de 12,62 e 13,96 kJ.mol⁻¹ para a entalpia de fusão da DMU e MU, respectivamente. Verifica-se uma razoável concordância com os resultados obtidos neste trabalho e os desvios estão, praticamente, dentro da faixa de erros experimentais para a técnica utilizada. A incerteza em cada um dos parâmetros mencionados anteriormente é duas vezes o desvio padrão da média.

4.13.2. Entalpia Padrão de Vaporização da Metiluréia

Conforme consta na literatura (77) a metiluréia decompõe-se na temperatura de ebulição normal e devido a este fato não foi possível determinar experimentalmente sua entalpia padrão de vaporização (ΔH_V^\ominus). Este parâmetro foi, então, estimado através de equações empíricas, a partir da estimativa da tempera

tura de vaporização observada no mesmo aparelho utilizado para a determinação de entalpia de vaporização da DMU. Para encontrar esta temperatura aqueceu-se, várias vezes, diferentes massas desta substância e determinou-se, para cada amostra, a temperatura do pseudo processo de vaporização. Destas medidas obteve-se um valor médio de 453 K para a referida temperatura.

Para a estimativa de ΔH_V^\ominus na temperatura de vaporização foram feitos os cálculos usando-se seis diferentes equações empíricas, citadas a seguir, no sentido de se escolher um dos valores.

a) Equação de Walkers (131)

$$\Delta H_V^\ominus(T_V) = 5075 + 3443 \times 10^{-2} t_b + 2299 \times 10^{-5} t_b^2 + 1262 \times 10^{-7} t_b^3 \quad (\text{eq. 62})$$

onde $\Delta H_V^\ominus(T_V)$ = Entalpia de vaporização na temperatura de vaporização (T_V).

t_b = Temperatura de vaporização (ebulição) em $^\circ\text{C}$.

b) Equação de Watson (129)

$$\Delta H_V^\ominus(T_V) = 0,95 \times R \times B \left(\frac{T_V}{T_V - 43} \right)^2 \quad (\text{eq. 63})$$

onde
$$B = \frac{\ln \frac{P_2}{P_1}}{\left(\frac{1}{T_1 - 43} \right) - \left(\frac{1}{T_2 - 43} \right)} \quad (\text{eq. 64})$$

No cálculo de B utilizou-se a pressão crítica (P_c) e a temperatura crítica (T_c) em lugar de P_2 e T_2 respectivamente. Os cálculos de P_c e T_c foram feitos utilizando-se as equações de Meissner e Redding, já citadas no item 4.10.

Os valores das constantes críticas, calculados para uso na equação de Watson, foram os mesmos utilizados nas e-

quações seguintes.

c) Equação Reduzida de Kirchhoff (132)

$$\Delta H_V^\ominus(T_V) = 2,303 RT_V T_C K_V \log P_C \left(1 - \frac{1}{P_C T_{VR}^3}\right)^{1/2} \quad (\text{eq. 65})$$

onde

$$K_V = 1,045 \text{ para } T_V > 300 \text{ K e}$$

$$T_{VR} = \frac{T_V}{T_C} = \text{Temperatura reduzida na temperatura de vaporização.}$$

d) Equação do método de Giacalone (132)

$$\Delta H_V^\ominus(T_V) = (2,303 RT_V T_C \log P_C) / (T_C - T_V) \quad (\text{eq. 66})$$

e) Equação do método empírico de Riedel (132)

$$\Delta H_V^\ominus(T_V) = T_V (5 \log P_C - 2,17) / (0,930 - T_V) \quad (\text{eq. 67})$$

f) Equação de Riedel-Planck-Miller (132)

$$\Delta H_V^\ominus(T_V) = 2,303 GRT_C \Delta Z_{VR} |1 + T_{VR}^2 + K'(1 + 2T_{VR})| \quad (\text{eq. 68})$$

$$\text{onde } G = 0,2471 + 0,1965a \quad (\text{eq. 69})$$

$$a = (T_{VR} \ln P_C) / (1 - T_{VR}) \quad (\text{eq. 70})$$

$$\Delta Z_{VR} = 1 - 0,97/P_C T_{VR} \quad (\text{eq. 71})$$

$$K' = (a/2,303 G) - (1 + T_{VR}) \quad (\text{eq. 72})$$

Na tabela 24 listam-se os valores dos vários parâmetros calculados para a metiluréia assim como os valores de ΔH_V obtidos a partir das equações transcritas.

Adotou-se para a entalpia de vaporização da MU o valor de $58,82 \text{ kJ mol}^{-1}$, calculado pela equação de Riedel-Planck-Miller, tendo em vista o uso frequente desta equação e tam

bém pelo fato do valor, assim calculado, ser praticamente a média dos valores calculados pelas outras equações mencionadas.

Tabela 24. Dados utilizados para os cálculos da entalpia de vaporização da metiluréia e valores de ΔH_V^\ominus .

Grandezas	Valor da grandeza	Equação	$\Delta H_V^\ominus(T_V)/\text{kJ mol}^{-1}$
t_b	180°C	Walkers	53,36
R	8,31 J mol ⁻¹ K ⁻¹	Watson	54,27
$T_c=T_2$	624 K	Kirchhoff	60,52
T_v	453 K	Giacalone	55,58
P_1	1 atm	Riedel	61,42
\bar{P}	180,4	Riedel-P.-Miller	58,82
V_c	235,5 cm ³ mol ⁻¹		
$P_2=P_c$	57,05 atm		
$T_{vr}=T_v/T_c$	0,726		
B	5631,23		
a	10,714		
G	2,352		
ΔZ_{vr}	0,976		
K'	0,252		

4.13.3. Capacidades caloríficas da N,N'-dimetiluréia e da Metiluréia em fase sólida e líquida

Pelo método de O'Neill (56), utilizado neste trabalho, obtem-se como resultado das medidas, curvas como as mostradas na figura 32.

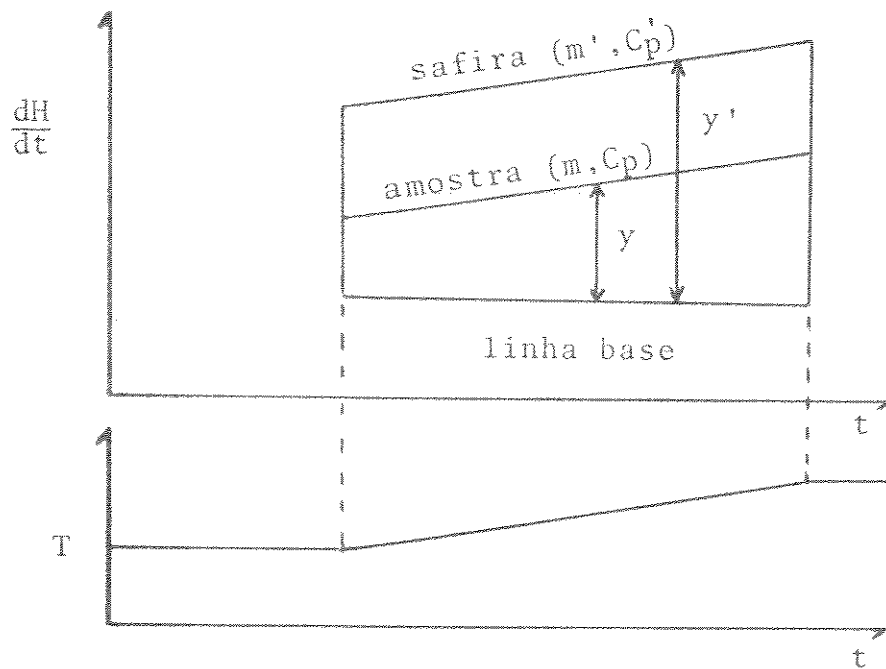


Figura 32. Cálculo de C_p pelo método de O'Neill.

Em uma temperatura T (figura 32) aplicam-se as equações:

$$Ky = m C_p \frac{dT}{dt} \quad (\text{eq. 73})$$

$$Ky' = m' C_p' \frac{dT}{dt} \quad (\text{eq. 74})$$

onde K é o fator de calibração do aparelho para a ordenada, y e y' são os deslocamentos observados para a amostra e safira respectivamente, m e C_p são a massa e a capacidade calorífica para a amostra e dT/dt é a taxa de aquecimento.

Dividindo-se a equação 73 pela equação 74 e rearranjando-se os termos, obtém-se

$$C_p (\text{amostra}) = \frac{m (\text{safira}) \times y (\text{amostra})}{m (\text{amostra}) \times y' (\text{safira})} \times C_p (\text{safira}) \quad (\text{eq. 75})$$

O deslocamento y foi obtido somando-se o deslocamento originado pela amostra com o da determinação em branco,

sendo feito o mesmo para o da safira (y').

Na figura 33 apresentam-se exemplos das curvas obtidas, onde verifica-se como foram determinados os deslocamentos y e y' .

Para cada temperatura de medida usou-se os dados de capacidade calorífica da safira obtidos por Furukawa e colaboradores (133).

Para a DMU, em fase sólida, foram realizadas três medidas e sete medidas em fase líquida. Nas determinações para a MU efetuaram-se três medidas em fase sólida e quatro medidas em fase líquida.

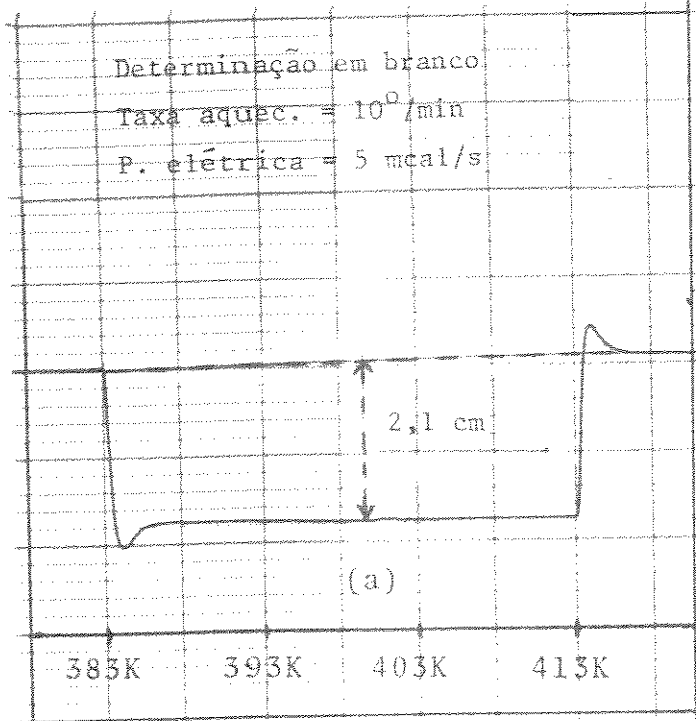
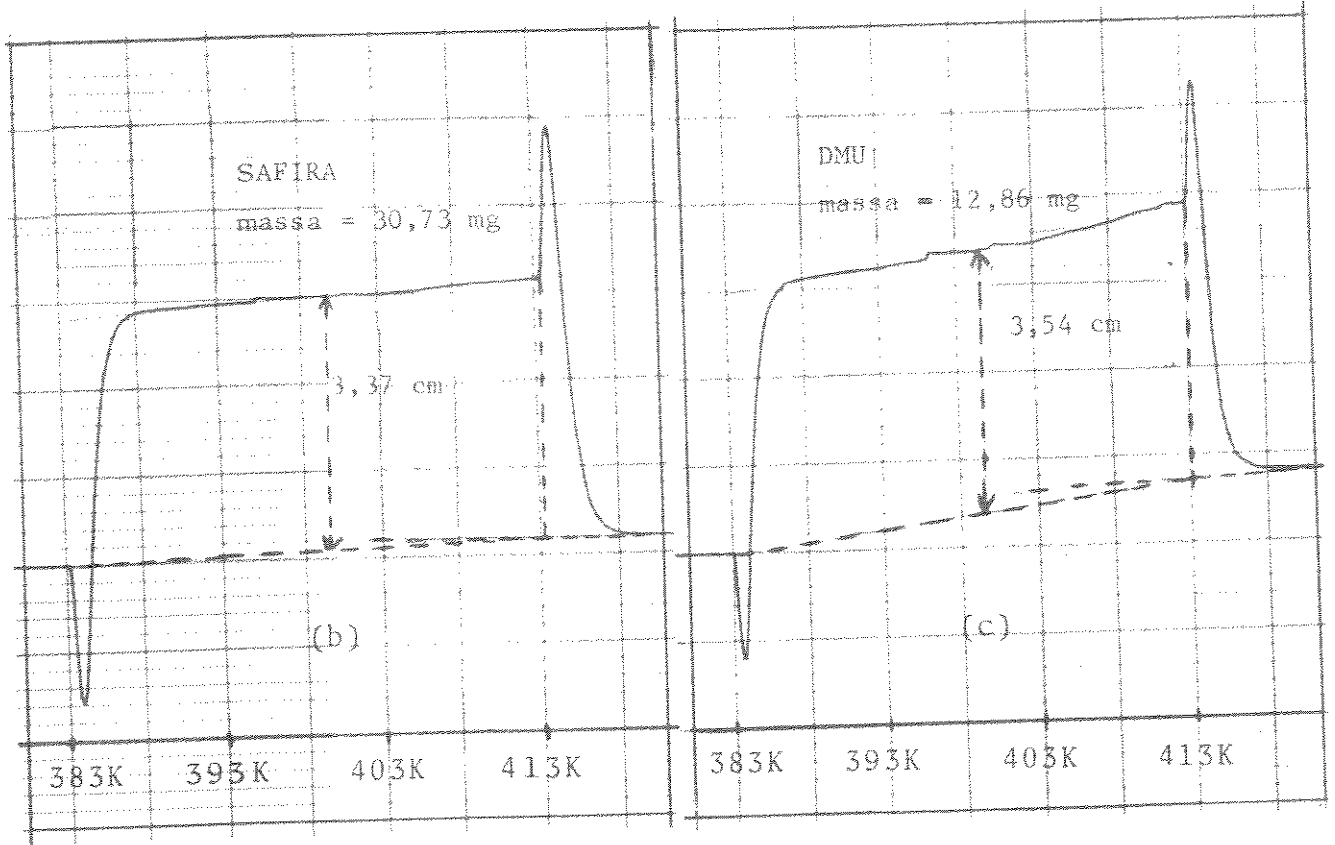
Na tabela 25 encontram-se os valores de C_p^\ominus para as substâncias investigadas, as faixas de temperatura e as temperaturas para as quais foram realizados os cálculos, usando a equação 75. No apêndice C (tabelas 1-4) encontram-se, de modo mais detalhado, os resultados experimentais.

Tabela 25. Capacidades caloríficas da N,N'-dimetiluréia e Metiluréia.

Substância	Estado físico	C_p^\ominus (médio) kJ mol ⁻¹ K ⁻¹	Intervalo de Temperatura/K	Temperatura/K
DMU	sólida	0,149	320-350	340
	líquida	0,205	383-413	400
MU	sólida	0,093	320-350	335
	líquida	0,184	374-395	385

Os valores listados na tabela 25 resultaram, em cada caso, da média das determinações.

Philip e col. (134) estimaram o valor da capacidade calorífica (C_p^\ominus) da N,N'-dimetiluréia sólida em 0,140 kJ mol⁻¹



$$y = 3,54 + 2,1 = 5,64 \text{ cm}$$

$$y' = 3,37 + 2,1 = 5,47 \text{ cm}$$

Figura 33. Deslocamentos para: a) Determinação em branco, b) Safira e c) DMU.

K^{-1} a partir da capacidade calorífica molar parcial e dos dados de calores de solução com a temperatura (298 e 308 K) desta substância em água, obtidos por Subramanian e col. (135).

Sabe-se que a capacidade calorífica é uma propriedade que varia com a temperatura e se o valor estimado por Philip e col. (134) foi referente a 298 ou 308 K, então o valor de $0,149 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ obtido neste trabalho, na temperatura de 340 K, está concordante com o valor estimado.

Os valores para C_p^\ominus da metiluréia, sendo mais baixos que os correspondentes à N,N'-dimetiluréia, também concordam com os resultados esperados, pois a molécula de metiluréia apresenta um número de graus de liberdade vibracionais menor que o da N,N'-dimetiluréia.

Na tabela 26 apresenta-se um resumo dos parâmetros energéticos obtidos para a DMU e a MU.

Tabela 26. Resumo dos parâmetros energéticos para DMU e MU.

Substância	$\frac{\Delta H_{\text{fus}}^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{\Delta H_{\text{vap}}^\ominus}{\text{kJ mol}^{-1}}$	$\frac{C_p^\ominus \text{ (médio)}}{\text{kJ mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}}$		T_{fus}/K	T_{vap}/K
			Sólida	Líquida		
DMU	$12,88 \pm 1,42$	$62,63 \pm 2,1$	0,149	0,205	379	498
MU	$14,93 \pm 0,16$	58,82	0,093	0,184	373	453

4.13.4. Capacidades caloríficas da N,N'-dimetiluréia e da metiluréia em fase gasosa

Na impossibilidade de se determinar experimentalmente estas grandezas, os seus valores foram estimados pelo método proposto por Dobratz (129,132). Este método estimativo, vá

lido para gases ideais e para a faixa de temperatura de 250 a 1500 K, baseia-se em dados espectroscópicos e da termodinâmica estatística.

Pelo método citado obtem-se a capacidade calorífica na forma

$$C_p = a_i + b_i T + c_i T^2 \quad (\text{eq. 76})$$

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

$$C_p^\ominus = 4R + \frac{mR}{2} + \sum q_i C_{v_i} + \left(\frac{3n-6-m-\sum q_i}{\sum q_i} \right) \sum q_i C_{\delta_i} \quad (\text{eq. 77})$$

sendo R = constante universal dos gases; m = número de ligações C-C, ou similar, que permitem rotação livre; C_{v_i} e C_{δ_i} = contribuições generalizadas vibracionais das funções de Einstein para os modos de estiramento e deformação, respectivamente; n = número de átomos na molécula e q_i = número de um dado tipo de ligação química.

Para a N,N'-dimetiluréia; $n = 14$, $m = 2$, $\sum q = 13$, $\phi = (3n-m-\sum q)/\sum q = 1,615$ e para a metiluréia; $n=11$, $m=1$, $\sum q=10$ e $\phi = 1,6$.

Usando-se as correlações, entre as frequências de vibração e as respectivas contribuições para as constantes a_i , b_i e c_i compiladas por Janz (129), construiu-se as tabelas 27 e 28 para a DMU e MU, respectivamente.

Somando-se os termos $\sum q_i C_{v_i}$ e $\phi \sum q_i C_{\delta_i}$ (tabelas 27 e 28) das colunas a_i , b_i e c_i , respectivamente, e usando-se as equações 76 e 77 obtem-se:

$$C_p^\ominus(\text{DMU, g}) = 4R + \frac{2 \times R}{2} - 9,076 + 92,88 \times 10^{-3} T - 37,34 \times 10^{-6} T^2$$

e sendo $R = 1,987 \text{ cal grau}^{-1} \text{ mol}^{-1}$, tem-se:

Tabela 27. Dados para o cálculo de $C_p^\ominus(g)$ da DMU.

Ligação	q	ϕ	Contribuições C_v		
			a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C - N	4	-	-4,360	24,000	-13,764
C = O	1	-	-0,324	0,724	1,308
C - H	6	-	1,374	-7,344	9,948
N - H	2	-	0,458	-2,448	3,316
$\Sigma q_i C_v$			-2,852	14,932	0,808
			Contribuições C_δ		
C - N	4	1,615	2,920	13,656	-10,308
C = O	1	1,615	0,730	3,414	-2,577
C - H, al.	6	1,615	-5,628	23,400	-8,052
N - H	2	1,615	-1,876	7,800	-2,684
$\phi \Sigma q_i C_\delta$			-6,224	77,956	-38,148

Tabela 28. Dados para o cálculo de $C_p^\ominus(g)$ da MU.

Ligação	q	ϕ	Contribuições C_v		
			a_i	$b_i \times 10^3$	$c_i \times 10^6$
C - N	3	-	-3,270	18,000	-10,323
C = O	1	-	-0,324	0,724	1,308
C - H	3	-	0,687	-3,672	4,974
N - H	3	-	0,687	-3,672	4,974
$\Sigma q_i C_v$			-2,220	11,380	0,933
			Contribuições C_δ		
C - N	3	1,6	2,190	10,246	-7,731
C = O	1	1,6	0,730	3,414	-2,577
C - H	3	1,6	-2,814	11,700	-4,026
N - H	3	1,6	-2,814	11,700	-4,026
$\phi \Sigma q_i C_\delta$			-4,333	59,296	-29,376

$$C_p^\ominus (\text{DMU, g}) = 0,86 + 92,89 \times 10^{-3}T - 37,34 \times 10^{-6}T^2 \quad (\text{eq. 78})$$

ou em unidades do sistema S.I. ($\text{kJ mol}^{-1} \text{ grau}^{-1}$) tem-se:

$$C_p^\ominus (\text{DMU, g}) = 3,59 \times 10^{-3} + 3,89 \times 10^{-4}T - 15,62 \times 10^{-8}T^2 \quad (\text{eq. 79})$$

Identicamente para a MU em unidades S.I. obteve-se

$$C_p^\ominus (\text{MU, g}) = -10 \times 10^{-3} + 2,96 \times 10^{-4}T - 11,9 \times 10^{-8}T^2 \quad (\text{eq. 80})$$

4.13.5. Cálculo de $\Delta H_{\text{sub}}^\ominus$ (298 K) para a DMU e MU

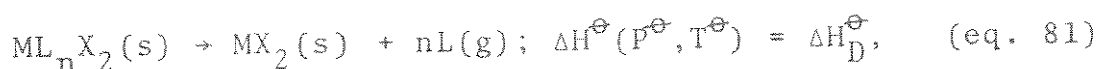
Substituindo-se as expressões anteriores de $C_p^\ominus(\text{g})$ e os dados da tabela 26 na equação 57 para DMU e MU, obteve-se:

$$\Delta H_{\text{sub}}^\ominus (\text{DMU, 298K}) = 85,42 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ e}$$

$$\Delta H_{\text{sub}}^\ominus (\text{MU, 298K}) = 78,21 \text{ kJ mol}^{-1}$$

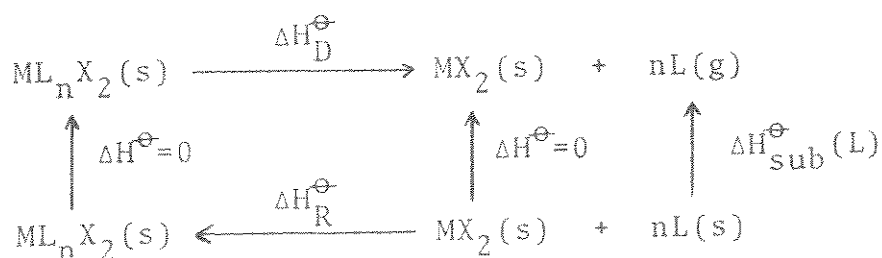
4.14. Entalpia Padrão de Decomposição dos Adutos (ΔH_D^\ominus)

A entalpia padrão de decomposição refere-se ao efeito térmico da transformação



podendo-se calcular ΔH_D^\ominus pelo uso do ciclo termodinâmico número 4.

Ciclo nº 4



Deste ciclo obtem-se,

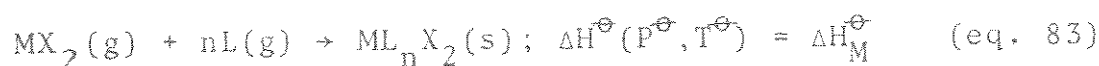
$$\Delta H_D^\ominus = n\Delta H_{\text{sub}}^\ominus(L) - \Delta H_R^\ominus \quad (\text{eq. 82})$$

É evidente que se o ligante for líquido, no primeiro termo da equação 82 usar-se-á a respectiva entalpia de vaporização (ΔH_V^\ominus).

Com os dados das tabelas 13 e 20 calculou-se este parâmetro, usando-se a equação 82. Os resultados estão apresentados na tabela 29.

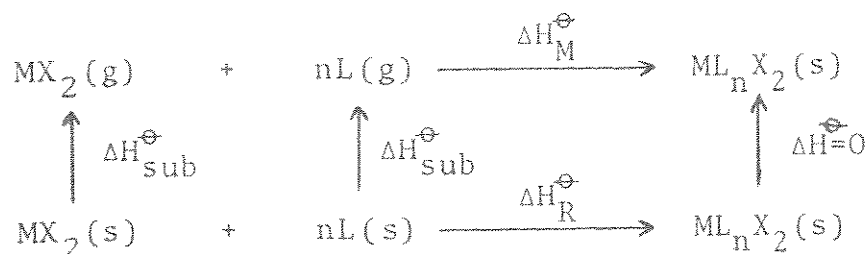
4.15. Entalpia Reticular dos Adutos (ΔH_M^\ominus)

Este parâmetro é definido pela variação de entalpia do processo



A relação entre ΔH_M^\ominus e ΔH_R^\ominus é encontrada através do seguinte ciclo termodinâmico

Ciclo nº 5



Do ciclo resulta:

$$\Delta H_M^\ominus = \Delta H_R^\ominus - \Delta H_{\text{sub}}^\ominus(\text{MX}_2) - n\Delta H_V^\ominus(L) \quad (\text{eq. 84})$$

Usando-se esta equação calculou-se ΔH_M^\ominus com os dados das tabelas 13 e 20.

O ciclo anteriormente mencionado foi estabelecido para o caso de ligantes líquidos, onde usa-se na equação 84, as entalpias de vaporização dos mesmos; mas, tratando-se de ligantes sólidos far-se-á uso, no último termo da referida equação, das cor

Tabela 29. Entalpias padrão de formação, de decomposição e reticular dos adutos.

Aduto	$\Delta H_F^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_D^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta H_M^\ominus/\text{kJ mol}^{-1}$	$\frac{\Delta H^\ominus_{(M-O)}}{\text{kJ mol}^{-1}}$
Zn(TMU) ₂ Cl ₂	-1007	185,4	-334,4	142
Zn(DMU) ₂ Cl ₂	-1060,6	226	-375,1	145
Zn(MU) ₂ Cl ₂	-1023,7	192,7	-341,7	132
Zn(TMU) ₂ Br ₂	-926,2	191	-322	135
Zn(DMU) ₂ Br ₂	-974,8	226,7	-357,7	136
Zn(MU) ₂ Br ₂	-938,6	194	-325	123
Zn(TMU) ₂ I ₂	-844,6	230	-350	149
Cd(TMU)Cl ₂	-690,6	95,8	-277	226
Cd(DMU)Cl ₂	-716,3	115	-296,3	210
Cd(MU)Cl ₂	-700,5	101	-182,2	204
Cd(TMU)Br ₂	-602,7	83,2	-234,7	184
Cd(DMU)Br ₂	-623,3	97,3	-248,8	163
Cd(MU)Br ₂	-612	87,8	-239,3	161
Cd(DMU) ₃ Br ₂	-1218,9	273,4	-425	113
Cd(TMU) ₂ I ₂	-775	165,2	-303	126
Hg(TMU)Cl ₂	-515,2	87,6	-170,4	119
Hg(DMU)Cl ₂	-536,3	102,2	-185	100
Hg(DMU) ₂ Cl ₂	-830,2	186,4	-269,3	92
Hg(MU)Cl ₂	-524,4	92,1	-175	97
Hg(TMU)Br ₂	-454,5	80,5	-164,6	113
Hg(DMU)Br ₂	-480,8	100,4	-184,5	99
Hg(MU)Br ₂	-470,2	91,5	-175,6	97

respondentes entalpias de sublimação.

A estabilidade termodinâmica de um composto será caracterizada se o valor da variação de energia livre padrão ΔG^\ominus ($=\Delta H^\ominus - T\Delta S^\ominus$) ou da constante de equilíbrio $K(=e^{-\Delta G^\ominus/RT})$ forem conhecidos para a reação de formação ou de decomposição deste composto (136).

Seja um conjunto de adutos de mesma estequiometria e com um mesmo haleto metálico, como por exemplo, $Zn(TMU)_2Cl_2$, $Zn(DMU)_2Cl_2$ e $Zn(MU)_2Cl_2$, onde varia-se apenas os ligantes; pode-se então considerar que na formação destes compostos a partir de seus elementos constituintes, a variação de entropia, provavelmente, seja irrelevante em relação aos valores das variações de entalpia de formação destes adutos. Na ausência de dados de entropia para estes adutos, pode-se, portanto, obter informações sobre a estabilidade termodinâmica a partir dos valores das entalpias padrão de formação (136). Os valores de ΔH_f^\ominus (tabela 29) para os compostos supra mencionados, na ordem apresentada, são: -1007, - 1060,6 e - 1023,7 kJ mol⁻¹, respectivamente. Portanto, referindo-se a estes compostos através de seus ligantes, tem-se que a ordem de estabilidade termodinâmica, é:



Nos demais casos (tabela 29), e em idênticas condições verifica-se a mesma sequência nos valores de ΔH_f^\ominus e por conseguinte obtém-se a mesma ordem de estabilidade termodinâmica. Observa-se também que para um mesmo haleto metálico e ligante, os valores de ΔH_f^\ominus dos adutos aumenta com o número de ligantes.

Para os compostos de zinco e mercúrio, que permitiram correlação, observou-se que a ordem de estabilidade térmica, relativa a perda de massa (item 4.4) foi a mesma que a referente à

estabilidade termodinâmica mencionada no parágrafo anterior. No entanto, entre os compostos $CdLX_2$ ($L = DMU$ e MU e $X = Cl$ e Br) a situação se inverte, pois verificou-se que os dados das análises termogravimétricas demonstraram que os compostos com a MU , no conjunto anterior, são mais estáveis à decomposição térmica que os com a DMU e os valores de ΔH_f^\ominus (tabela 29) levam a se estabelecer ordem de estabilidade termodinâmica no sentido contrário. Estes dados mostram que nem sempre a estabilidade térmica, relativa à decomposição de um composto, e a estabilidade termodinâmica, tem a mesma tendência, pois a estabilidade térmica envolve efeitos cinéticos (137).

Nas mesmas condições de comparação para encontrar a correlação para os valores de ΔH_f^\ominus , verifica-se que os parâmetros ΔH_D^\ominus e ΔH_M^\ominus também seguem a mesma tendência encontrada para ΔH_f^\ominus . A grandeza ΔH_D^\ominus tem sido considerada como uma medida da força da ligação metal-ligante (138); já o parâmetro ΔH_M^\ominus , por envolver os reagentes em fase gasosa, pode ser considerado um bom parâmetro para caracterizar a energética de adutos, muito embora o produto seja um sólido (46).

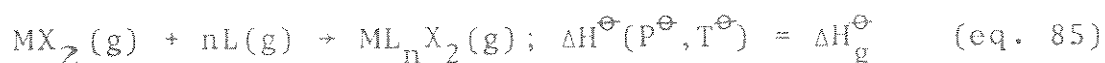
Estudos sobre constantes de estabilidade de complexos de $Zn(II)$, $Cd(II)$ e $Hg(II)$ com aldeido salicílico, em solução de água e dioxano, mostraram que a ordem de estabilidade dos referidos complexos foi (139):



Para os adutos $Zn(TMU)_2Cl_2$, $Cd(TMU)Cl_2$ e $Hg(TMU)Cl_2$, onde se mantem o doador e varia-se os receptores de um mesmo halogênio, verifica-se que os valores de ΔH_f^\ominus , para os mencionados adutos (tabela 29), levam a se estabelecer a mesma ordem citada anteriormente. Esta mesma sequência é encontrada nos demais com-

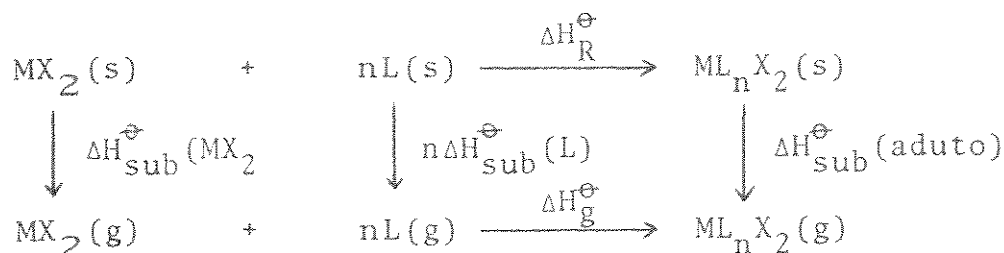
postos com DMU e MU em idênticas condições à do caso dos compostos com TMU. Estes dados levam a se admitir que tanto em solução como no estado sólido, complexos de Zn(II), Cd(II) e Hg(II), com um mesmo ligante, apresentem estabilidade termodinâmica na ordem estabelecida previamente.

Fora de qualquer efeito de estado sólido, a entalpia da reação envolvendo tanto os reagentes como os produtos, em fase gasosa, é sem dúvida o melhor parâmetro para se verificar a interação metal-ligante. Este parâmetro definido pela variação de entalpia do processo



pode ser obtido pelo ciclo seguinte:

Ciclo nº 6



onde,

$$\Delta H_g^\ominus = \Delta H_R^\ominus - \Delta H_{sub}^\ominus(MX_2) - n\Delta H_{sub}^\ominus(L) + \Delta H_{sub}^\ominus(\text{aduto}). \quad (\text{eq. 86})$$

Considerando-se que a coordenação na formação dos adutos ocorre através do oxigênio, pode-se então, calcular a entalpia da ligação metal-oxigênio $\Delta H_{(M-O)}^\ominus$ a partir dos valores de ΔH_g^\ominus , ou seja:

$$\Delta H_{(M-O)}^\ominus = -\Delta H_g^\ominus/n \quad (\text{eq. 87})$$

As determinações dos pontos de fusão, as análises termo gravimétricas e os espectros de massa evidenciam que os adutos decompõem-se ao serem aquecidos, o que torna improvável as suas e-

xistências em fase gasosa; conseqüentemente a determinação de suas entalpias de sublimação será impraticável. Foi verificado para os adutos do tipo $M^{II}(tu)_4Cl_2$ ($M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd$ e Hg e $tu =$ tíouréia) que as entalpias de sublimação destes adutos eram bem próximas à do ligante (140). Tirando-se proveito desta observação fez-se uma estimativa da entalpia da ligação metal-oxigênio considerando-se a entalpia de sublimação dos adutos como sendo igual à entalpia de sublimação ou de vaporização de 1 (um) mol do respectivo ligante (141). Os valores de $\Delta H_{(M-O)}^\ominus$ calculados pela equação 87 (admitindo-se a aproximação recém-mencionada) estão apresentados na tabela 29. Estes valores de $\Delta H_{(M-O)}^\ominus$ seguem praticamente a mesma tendência de ΔH_R^\ominus .

Apresenta-se na tabela 30 um resumo dos parâmetros termoquímicos e dados de infravermelho relativos ao deslocamento da frequência de estiramento CO de cada aduto, $\Delta_\nu(CO)$

Neste trabalho usou-se o parâmetro ΔH_R^\ominus como uma medida da basicidade (força doadora) dos ligantes. Observa-se nos dados da tabela 30 que, quando fixa-se um dos receptores e considera-se compostos de mesma estequiometria $\Delta_\nu(CO)$ segue na maioria dos casos a mesma tendência de ΔH_R^\ominus . Tal correlação só proporciona este tipo de resultado se as moléculas receptoras são comparadas em idênticas condições (142,143), onde os dados de infravermelho e termoquímicos poderão fornecer a mesma informação sobre a intensidade de interação doador-receptor (142,143).

Em todos os casos (tabela 30) observa-se que ΔH_R^\ominus sempre demonstra a mesma ordem de basicidade dos ligantes quando a comparação é feita nas mesmas condições especificadas no parágrafo anterior. No entanto, nos casos dos compostos $CdLX_2$ ($L = TMU,$

Tabela 30. Sumário dos dados termoquímicos e de infravermelho ($A \equiv \text{kJ mol}^{-1}$ e $B \equiv \text{cm}^{-1}$).

Composto	$\Delta H_f^\ominus/A$	$\Delta H_D^\ominus/A$	$\Delta H_M^\ominus/A$	$\Delta H_R^\ominus/A$	$\Delta H_{(M-O)}^\ominus/A$	$\Delta_\nu(\text{CO})/B$
Zn(TMU) ₂ Cl ₂	-1007,0	185,4	-334,4	-83,13 ± 0,63	142	90
Zn(DMU) ₂ Cl ₂	-1060,6	226,0	-375,1	-55,28 ± 0,33	145	32
Zn(MU) ₂ Cl ₂	-1023,7	192,7	-341,7	-36,27 ± 0,51	132	15
Zn(TMU) ₂ Br ₂	-926,2	191,0	-322,0	-88,68 ± 1,32	135	95
Zn(DMU) ₂ Br ₂	-974,8	226,7	-357,7	-55,87 ± 0,98	136	38
Zn(MU) ₂ Br ₂	-938,6	194,0	-325,0	-37,52 ± 0,97	123	30
Zn(TMU) ₂ I ₂	-844,6	230,0	-350,0	-127,83 ± 1,92	149	98
Cd(TMU)Cl ₂	-690,6	95,8	-277,0	-44,68 ± 0,43	226	22
Cd(DMU)Cl ₂	-716,3	115,0	-296,3	-29,65 ± 0,33	210	-
Cd(MU)Cl ₂	-700,5	101,0	-182,2	-22,78 ± 0,26	204	18
Cd(TMU)Br ₂	-602,7	83,2	-234,7	-32,09 ± 0,18	184	35
Cd(DMU)Br ₂	-623,3	97,3	-248,8	-11,94 ± 0,22	163	60
Cd(MU)Br ₂	-612,0	87,8	-239,3	-9,58 ± 0,26	161	15
Cd(DMU) ₃ Br ₂	-1218,9	273,4	-425,0	-17,23 ± 0,98	113	0
Cd(TMU) ₂ I ₂	-775,0	165,2	-303,0	-62,96 ± 0,46	126	105
Hg(TMU)Cl ₂	-515,0	87,6	-170,4	-36,52 ± 0,41	119	65
Hg(DMU)Cl ₂	-536,3	102,2	-185,0	-16,84 ± 0,20	100	42
Hg(DMU) ₂ Cl ₂	-830,2	186,4	-269,3	-15,65 ± 0,46	92	45
Hg(MU)Cl ₂	-524,4	92,1	-175,0	-13,91 ± 0,41	97	28
Hg(TMU)Br ₂	-454,5	80,5	-164,6	-29,38 ± 0,16	113	120
Hg(DMU)Br ₂	-480,8	100,4	-184,5	-15,01 ± 0,34	99	45
Hg(MU)Br ₂	-470,2	91,5	-175,6	-13,29 ± 0,48	97	30

DMU e MU e X = Cl e Br) observa-se exceções quanto à correlação entre ΔH_R^\ominus e $\Delta_v(CO)$. Este fato evidencia que os parâmetros termoquímicos são mais realísticos para se estabelecer ordens de basicidade de ligantes que os dados de infravermelho. Como já citado, observa-se também que o parâmetro $\Delta H_{(M-O)}^\ominus$ segue praticamente um valor absoluto, a mesma tendência de ΔH_R^0 , nas condições já mencionadas, ficando assim caracterizado a intensidade da força da ligação metal-ligante na ordem TMU > DMU > MU, pois $\Delta H_{(M-O)}^\ominus$ é o parâmetro que melhor define a força da referida ligação (144).

Os parâmetros ΔH_f^\ominus , ΔH_D^\ominus e ΔH_M^\ominus apresentaram, para um dado receptor e em compostos de mesma proporção estequiométrica, sempre a mesma tendência de variação, ou seja, todos os referidos parâmetros levaram a se estabelecer a ordem DMU > MU > TMU. Esta sequência pode ser atribuída aos valores numéricos dos parâmetros termoquímicos destes ligantes, pois a entalpia de formação e de sublimação da DMU supera, em valor absoluto, as entalpias de formação e de sublimação da MU, assim como, as entalpias de vaporização e formação da TMU.

5. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparados os compostos: ZnL_2X_2 , MLX_2 ($M = Cd, Hg$) ($X = Cl, Br$ e $L = MU, DMU$ e TMU), $M(TMU)_2I_2$ ($M = Zn, Cd$), $Cd(DMU)_3Br_2$ e $Hg(DMU)_2Cl_2$. Estes compostos foram caracterizados por análise elementar, pontos de fusão, medidas de condutância, termogravimetria, espectros na região do infravermelho e espectro de massa.

Os dados das análises elementares permitiram estabelecer o número de moléculas doadoras em cada aduto, sendo estes dados reforçados pelos resultados das análises termogravimétricas, com exceção dos compostos de mercúrio com DMU e MU, onde não foi possível atribuir etapas correspondentes à perda dos ligantes.

Todos os compostos são anidros, pois não foi observada, na região do infravermelho, nenhuma banda característica da água.

Os resultados das medidas de condutância demonstraram que os adutos são não-condutores nos solventes utilizados; logo o comportamento destes adutos é de caráter não iônico.

As análises termogravimétricas, juntamente com as observações referentes aos processos de fusão, indicaram que todos os adutos decompõem-se ao aquecimento. Estes dados aliados aos fornecidos pelos espectros de massa, onde não foi observado o íon-molecular dos adutos, levaram a supor-se que provavelmente os referidos adutos não existam, pelo menos em quantidades apreciáveis, no estado gasoso.

As discussões referentes aos dados de infravermelho, cujas atribuições das bandas de interesse foram feitas comparativamente com dados da literatura, permitiram concluir que em todos os compostos a coordenação ocorreu pelo átomo de oxigênio dos ligantes (muito embora fosse esperado, que pelo menos nos compos-

tos de mercúrio com DMU e MU, onde os átomos de nitrogênio nestes ligantes estão menos impedidos estericamente, a coordenação ocorresse pelo nitrogênio, dada a preferência do mercúrio (ácido mole) pelo nitrogênio (base mole)).

São poucos os dados termoquímicos existentes na literatura para os ligantes utilizados neste trabalho e como o objetivo desta tese consistiu em caracterizar energeticamente os adutos, foi necessário obter por via experimental ou por métodos estimativos os seguintes parâmetros: entalpias padrão de formação da DMU e MU, entalpias padrão de vaporização da DMU e MU, entalpia padrão de vaporização da TMU e capacidades caloríficas em fase sólida, líquida e gasosa da DMU e MU. Com estes dados e ΔH_R^\ominus , que foi obtido pelas medidas calorimétricas em solução, foi possível calcular para os adutos, as entalpias padrão ΔH_f^\ominus , ΔH_D^\ominus e ΔH_M^\ominus .

Os valores de ΔH_f^\ominus , ΔH_D^\ominus e ΔH_M^\ominus refletiram as grandezas envolvidas nas suas determinações. Assim, para os adutos com a DMU, os valores destas três entalpias foram maiores, em valor absoluto, que aquelas para os adutos com os outros ligantes, em consequência dos valores das entalpias padrão de formação e sublimação obtidos.

Partindo-se da admissão de que a entalpia de sublimação do aduto é igual à entalpia padrão de vaporização ou sublimação de um mol de ligante, pôde-se assim estimar $\Delta H_{(M-O)}^\ominus$ (entalpia da ligação metal-oxigênio). Este parâmetro, embora estimado, mostrou-se eficaz para a caracterização energética da referida ligação, tendo em vista sua concordância com ΔH_R^\ominus .

Através dos valores de ΔH_R^\ominus foi possível estabelecer a ordem de basicidade dos ligantes $TMU > DMU > MU$, quando fixou-se

um determinado receptor, e a ordem de acidez dos metais $Zn > Cd > Hg$ em compostos com um mesmo doador. No caso da ordem de acidez dos metais houve exceções para os compostos de brometos de Cd e Hg com DMU e MU, onde possivelmente ocorreram efeitos consideráveis de energia reticular.

Nos compostos de zinco e mercúrio de mesma relação doador-receptor e com um mesmo haleto, observou-se que a ordem de estabilidade térmica, relativa à perda de massa, e a ordem de estabilidade termodinâmica, obtida através dos valores de ΔH_f^\ominus dos adutos, foram convergentes no resultado $M(DMU)_n X_2 > M(MU)_n X_2 > M(TMU)_n X_2$.

No caso presente pôde-se concluir que todos os parâmetros termoquímicos foram satisfatórios para caracterizar a energética envolvida na formação dos adutos. Os valores de ΔH_R^\ominus mostraram boa correlação entre compostos de mesma relação estequiométrica e com um mesmo ácido. Os valores de ΔH_f^\ominus , ΔH_D^\ominus e ΔH_M^\ominus para adutos com um mesmo doador também mostraram-se eficazes, uma vez que possibilitaram correlações entre os adutos com os três elementos zinco, cádmio e mercúrio.

A variação da frequência da carbonila serviu também de indicador para refletir a basicidade dos ligantes, dada a sua concordância com os valores de ΔH_R^\ominus em compostos de um mesmo ácido e de mesma estequiometria.

Para um dado haleto verificou-se que, de um modo geral, os valores absolutos dos parâmetros termoquímicos dos adutos sempre variaram na sequência $Zn > Cd > Hg$. Diante deste fato, admite-se que os resultados obtidos nesta tese, somados aos dados da literatura e aos demais resultados obtidos neste laboratório possam servir para se ter um melhor conhecimento da termoquímica de adutos dos elementos zinco, cádmio e mercúrio.

Resultados das medidas calorimétricas em solução.

Tabela 1 - Variação da entalpia do processo: $ZnCl_2(s) + solv. \rightarrow$
solução de $(ZnCl_2)$ (solvente = metanol)

m/mg	$n \times 10^5 / mol$	$\Delta H^\ominus / J$
5,53	4,06	- 1,910
12,94	9,50	- 4,681
14,38	10,55	- 5,179
24,97	18,32	- 8,658
34,77	25,52	-11,708
37,15	27,26	-12,357
$\Delta H_1^\ominus = -(46,25 \pm 0,53) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 2 - Variação de entalpia do processo: $ZnCl_2(s) + solv. \rightarrow$
solução de $(ZnCl_2)$ (solvente = etanol)

m/mg	$n \times 10^5 / mol$	$\Delta H^\ominus / J$
20,01	14,68	- 6,182
36,96	27,12	-11,839
42,14	30,92	-13,201
51,72	37,95	-16,688
56,17	41,21	-17,787
$\Delta H_1^\ominus = -(43,33 \pm 0,27) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 3 - Variação de entalpia do processo: Solução de $ZnCl_2$
 $+ 2TMU(1) \rightarrow$ solução de $(ZnCl_2 + 2TMU)$ (solvente
= metanol)

m/mg	$n \times 10^5 / mol$	$\Delta H^\ominus / J$
9,42	8,12	-0,18
24,51	21,10	-0,66
42,57	36,65	-1,16
59,28	51,03	-1,72
63,33	54,52	-1,80
$\Delta H_2^\ominus = -(6,56 \pm 0,12) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 4 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Cl}_2](\text{s})$
 + solv. + solução de $(\text{ZnCl}_2 + \text{TMU})$ (solvente = me-
 tanol)

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
6,54	1,77	0,575
9,98	2,70	0,783
16,03	4,35	1,284
20,97	5,69	1,750
26,62	7,22	2,195
$\Delta H_3^\ominus = (30,32 \pm 0,31) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 5 - Variação de entalpia do processo: Solução de ZnCl_2
 + 2DMU(s) → solução de $(\text{ZnCl}_2 + 2\text{DMU})$ (solvente =
 etanol)

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
12,13	13,77	1,472
15,65	17,73	1,872
22,55	25,56	2,746
27,82	34,02	3,590
45,67	51,81	5,567
$\Delta H_2^\ominus = (21,37 \pm 0,08) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 6 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Zn}(\text{DMU})_2\text{Cl}_2](\text{s})$
 + solv. + solução $(\text{ZnCl}_2 + 2\text{DMU})$ (solvente = eta-
 nol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
16,71	5,35	1,802
22,40	7,17	2,459
30,68	9,82	3,257
36,15	11,57	3,860
43,49	13,92	4,603
$\Delta H_3^\ominus = (33,32 \pm 0,18) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 7 - Variação de entalpia do processo: Solução de $ZnCl_2$ + 2MU(s) → solução de ($ZnCl_2$) + 2MU (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
8,38	11,31	1,801
9,51	12,83	2,079
9,95	13,43	2,188
10,13	13,67	2,172
13,58	18,33	3,002
17,09	23,06	3,603
$\Delta H_2^\ominus = (31,98 \pm 0,28) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 8 - Variação de entalpia do processo: $[Zn(MU)_2Cl_2](s)$ + solv. → solução de ($ZnCl_2$ + 2MU) (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
12,17	4,27	1,130
14,97	5,26	1,248
21,78	7,65	1,930
21,95	7,71	1,951
26,58	9,34	2,288
$\Delta H = (24,92 \pm 0,33) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 9 - Variação de entalpia do processo: $ZnBr_2(s)$ + solv. → solução de $ZnBr_2$) (solvente = metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
11,48	5,09	- 3,234
25,34	11,25	- 6,271
30,51	13,55	- 8,115
34,36	15,25	- 8,473
45,31	20,12	-11,360
$\Delta H_1^\ominus = -(56,98 \pm 0,93) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 10 - Variação de entalpia do processo: Solução de $\text{ZnBr}_2 + 2\text{TMU}(1) \rightarrow$ solução de $(\text{ZnBr}_2 + 2\text{TMU})$ (solvente = metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
13,75	11,84	-0,237
22,56	19,25	-0,706
35,54	30,60	-0,895
46,74	40,25	-1,226
$\Delta H_2^\ominus = -(6,12 \pm 0,30) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 11 - Variação de entalpia do processo: $\text{Zn}(\text{TMU})_2\text{Br}_2 + \text{solv.} \rightarrow$ solução de $(\text{ZnBr}_2 + 2\text{TMU})$ (solvente = metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
15,00	3,28	0,733
18,80	4,10	0,976
23,98	5,24	1,223
30,29	6,62	1,694
38,35	8,38	2,296
$\Delta H_3^\ominus = (25,58 \pm 0,89) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 12 - Variação de entalpia do processo: Solução de $\text{ZnBr}_2 + 2\text{DMU}(s) \rightarrow$ solução de $(\text{ZnBr}_2 + 2\text{DMU})$ (solvente = metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
15,54	17,41	1,768
16,80	19,06	1,931
19,99	22,68	2,334
23,43	26,59	2,758
29,46	23,43	3,441
$\Delta H_2^\ominus = (20,55 \pm 0,27) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 13 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Zn}(\text{DMU})_2\text{Br}_2](\text{s})$
 + solv. \rightarrow solução de $(\text{ZnBr}_2 + 2\text{DMU})$ (solvente = me-
 tanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
18,94	4,71	0,841
27,68	6,89	1,252
32,42	8,07	1,479
37,26	9,28	1,758
38,54	9,60	1,841
$\Delta H_3^\ominus = (18,65 \pm 0,22) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 14 - Variação de entalpia do processo: Solução de ZnBr_2
 + $2\text{MU}(\text{s}) \rightarrow$ solução de $(\text{ZnBr}_2 + 2\text{MU})$ (solvente =
 metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
16,10	21,73	3,298
16,64	22,46	3,387
20,93	28,25	4,015
23,79	32,11	4,716
25,14	33,93	4,894
38,37	51,79	7,487
$\Delta H_2^\ominus = (28,85 \pm 0,23) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 15 - Variação de entalpia do processo: $\text{Zn}(\text{MU})_2\text{Br}_2 +$
 solv. \rightarrow solução de $(\text{ZnBr}_2 + 2\text{MU})$ (solvente = meta-
 nol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
23,49	6,29	0,538
31,68	8,48	0,780
33,96	9,09	0,839
38,50	10,31	0,980
45,77	12,25	1,191
$\Delta H_2^\ominus = (9,39 \pm 0,16) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 16 - Variação de entalpia do processo: $ZnI_2(s) + \text{solv.} +$
solução de ZnI_2 (solvente = metanol)

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
10,86	3,4	-2,673
16,05	5,03	-3,512
22,51	7,05	-5,031
24,98	7,83	-5,280
29,26	9,16	-6,204
32,36	10,14	-6,758
$\Delta H_1^\ominus = -(68,42 \pm 1,11) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 17 - Variação de entalpia do processo: Solução de ZnI_2
+ 2TMU(1) → solução de ($ZnI_2 + 2TMU$) (solvente = me-
tanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
21,29	18,33	-0,524
23,55	20,28	-0,624
27,64	23,80	-0,816
31,25	26,91	-0,859
$\Delta H_2^\ominus = -(6,35 \pm 0,21) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 18 - Variação de entalpia do processo: $[Zn(TMU)_2I_2](s)$
+ solv. → solução de ($ZnI_2 + 2TMU$) (solvente = me-
tanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
7,66	1,39	0,854
12,70	2,30	1,350
23,16	4,20	2,409
29,92	5,42	2,836
34,04	6,17	3,117
$\Delta H_3^\ominus = (53,06 \pm 1,55) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 19 - Variação de entalpia do processo: $\text{CdCl}_2(\text{s}) + \text{solv.} +$
solução de (CdCl_2) (solvente = etanol)

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
21,49	11,72	-1,511
29,80	13,52	-1,520
30,32	16,54	-1,991
36,91	20,13	-2,401
57,36	31,29	-3,738
$\Delta H_1^\ominus = -(11,96 \pm 0,16) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 20 - Variação de entalpia do processo: Solução de CdCl_2
+ 1TMU(1) + solução de $(\text{CdCl}_2 + \text{TMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
7,92	6,81	-0,168
12,23	10,53	-0,255
19,53	16,81	-0,480
22,47	19,34	-0,551
23,92	20,59	-0,586
$\Delta H_2^\ominus = -(2,82 \pm 0,07) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 21 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Cd}(\text{TMU})\text{Cl}_2](\text{s})$
+ solv. + solução de $(\text{CdCl}_2 + \text{TMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
9,93	3,31	0,864
11,07	3,69	0,903
14,32	4,78	1,058
17,99	6,00	1,567
25,74	8,59	2,092
$\Delta H_3^\ominus = (24,90 \pm 0,39) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 22 - Variação de entalpia do processo: Solução de CdCl_2 + DMU(s) + solução de (CdCl_2 + DMU) (solvente = etanol).

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
6,85	7,70	0,671
7,58	8,59	0,838
9,61	10,90	0,920
13,46	15,27	1,300
21,08	23,92	2,051
$\Delta\text{H}_2^\ominus = (8,63 \pm 0,15) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 23 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Cd}(\text{DMU})\text{Cl}_2](\text{s})$ + solv. + solução de (CdCl_2 + DMU) (solvente = etanol).

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
8,73	3,21	0,840
11,48	4,22	1,062
12,56	4,62	1,209
18,79	6,92	1,861
20,44	7,53	1,978
$\Delta\text{H}_3^\ominus = (26,32 \pm 0,25) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 24 - Variação de entalpia do processo: Solução de CdCl_2 + MU(s) + solução de (CdCl_2 + MU) (solvente = etanol)

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
6,37	8,59	0,991
9,89	13,34	1,620
11,67	15,75	2,002
12,24	16,51	2,150
13,47	18,18	2,289
$\Delta\text{H}_2^\ominus = (12,38 \pm 0,15) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 25 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Cd}(\text{MU})\text{Cl}_2](\text{s})$
 + solv. + solução de $(\text{CdCl}_2 + \text{MU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
11,13	4,32	0,982
15,41	5,98	1,441
17,08	6,63	1,500
21,27	8,26	1,903
25,30	9,82	2,289
34,35	13,34	3,102
$\Delta H_3^\ominus = (23,20 \pm 0,15) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 26 - Variação de entalpia do processo: $\text{CdBr}_2(\text{s})$ + solv. +
 solução de CdBr_2 (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
12,05	4,43	-0,243
22,18	8,15	-0,547
24,63	9,05	-0,54
33,61	12,35	-0,767
54,22	19,92	-0,901
$\Delta H_1^\ominus = -(6,13 \pm 0,12) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 27 - Variação de entalpia do processo: Solução de CdBr_2
 + TMU(1) + solução de $(\text{CdBr}_2 + \text{TMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
5,14	4,43	-0,089
9,98	8,60	-0,208
11,38	9,80	-0,227
15,15	13,05	-0,341
17,15	14,77	-0,365
$\Delta H_2^\ominus = -(6,13 \pm 0,12) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 28 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Cd}(\text{TMU})\text{Br}_2](\text{s})$
 + solv. \rightarrow solução de $(\text{CdCl}_2 + \text{TMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
5,56	1,43	0,330
11,46	2,95	0,703
13,32	3,42	0,804
16,36	4,21	0,984
$\Delta H_3^\ominus = (23,49 \pm 0,11) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 29 - Variação de entalpia do processo: Solução de CdBr_2
 + $\text{DMU}(\text{s}) \rightarrow$ solução de $(\text{CdBr}_2 + \text{DMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
6,96	7,91	0,889
7,26	8,23	0,980
9,35	10,61	1,258
12,92	14,66	1,748
17,94	20,35	2,390
22,19	25,18	2,951
$\Delta H_2^\ominus = (11,75 \pm 0,06) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 30 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Cd}(\text{DMU})\text{Br}_2](\text{s})$
 + solv. \rightarrow solução $(\text{CdBr}_2 + \text{DMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
13,76	3,81	0,641
14,64	4,06	0,678
20,16	5,59	1,012
29,90	8,29	1,420
46,64	12,94	2,290
$\Delta H_3^\ominus = (17,56 \pm 0,18) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 31 - Variação de entalpia do processo: Solução de CdBr_2 + MU(s) + solução de CdBr_2 + MU) (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
10,29	13,89	2,250
10,31	14,02	2,289
14,71	19,85	3,070
18,32	24,73	3,909
21,82	29,45	4,648
23,63	31,96	4,981
$\Delta H_2^\ominus = (15,52 \pm 0,12) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 32 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Cd}(\text{MU})\text{Br}_2](\text{s})$ + solv. + solução de $(\text{CdBr}_2 + \text{MU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
8,24	2,37	0,441
14,65	4,23	0,801
15,97	4,61	0,858
18,12	5,23	0,970
22,77	6,57	1,282
$\Delta H_3^\ominus = (18,97 \pm 0,20) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 33 - Variação de entalpia do processo: Solução de CdBr_2 + 3DMU(s) + solução de $(\text{CdBr}_2 + 3\text{DMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
11,29	12,81	1,549
15,23	17,28	1,960
18,84	21,38	2,521
19,63	22,27	2,503
23,96	27,19	3,110
$\Delta H_2^\ominus = (34,45 \pm 0,39) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 34 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Cd}(\text{DMU})_3\text{Br}_2](\text{s})$ + solv. \rightarrow solução de $(\text{CdBr}_2 + 3\text{DMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
5,56	1,03	0,391
7,15	1,33	0,569
9,67	1,80	0,878
10,45	1,94	0,920
14,22	2,65	1,178
20,71	3,85	1,760
$\Delta\text{H}_3^\ominus = (45,55 \pm 0,91) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 35 - Variação de entalpia do processo: $\text{CdI}_2(\text{s})$ + solv. \rightarrow solução de CdI_2 (solvente = etanol)

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
9,23	2,52	-0,265
46,48	12,69	-1,531
58,81	16,05	-1,872
66,09	18,04	-2,142
$\Delta\text{H}_1^\ominus = -(11,89 \pm 0,14) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 36 - Variação de entalpia do processo: Solução de CdI_2 + $2\text{TMU}(1) \rightarrow$ solução de $(\text{CdI}_2 + 2\text{TMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
10,96	9,44	-0,273
16,37	14,10	-0,439
24,99	21,52	-0,700
30,22	26,02	-0,775
36,91	31,78	-0,933
42,00	36,16	-1,111
$\Delta\text{H}_2^\ominus = -(6,08 \pm 0,09) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 37 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Cd}(\text{TMU})_2\text{I}_2](\text{s})$
 + solv. + solução $(\text{CdI}_2 + 2\text{TMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
8,01	1,33	0,632
11,49	1,91	0,916
19,36	3,23	1,436
28,03	4,68	2,153
42,23	7,05	3,250
66,56	11,12	4,925
$\Delta H_3^\ominus = (44,99 \pm 0,43) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 38 - Variação de entalpia do processo: $\text{HgCl}_2(\text{s})$ + solv. +
 solução de HgCl_2 (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
8,76	3,22	0,159
41,36	15,23	0,681
49,05	18,06	0,783
57,36	21,12	0,968
72,82	26,82	1,213
$\Delta H^\ominus = (4,50 \pm 0,04) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 39 - Variação de entalpia do processo: Solução de HgCl_2
 + $\text{TMU}(1)$ + solução de $(\text{HgCl}_2 + \text{TMU})$ (solvente =
 etanol).

m/mg	$n \times 10^5/\text{mol}$	$\Delta H^\ominus/\text{J}$
3,78	3,22	-0,116
14,69	12,53	-0,390
20,97	18,06	-0,579
24,55	21,12	-0,678
31,15	26,82	-0,860
$\Delta H_2^\ominus = -(3,20 \pm 0,02) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 40 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Hg}(\text{TMU})\text{Cl}_2](\text{s})$ + solv. + solução de $(\text{HgCl}_2 + \text{TMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
7,05	1,81	0,763
18,69	4,82	1,846
33,58	8,66	3,306
40,98	10,59	3,880
59,89	15,44	5,697
73,66	19,00	7,346
$\Delta H_3^\ominus = (37,82 \pm 0,41) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 41 - Variação de entalpia do processo: Solução de HgCl_2 + 2DMU(s) + solução de $(\text{HgCl}_2 + 2\text{DMU})$ (solvente = metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
10,89	12,36	1,441
19,33	21,94	2,505
20,60	23,38	2,690
23,56	26,74	3,173
26,94	30,58	3,491
$\Delta H_2^\ominus = (23,11 \pm 0,18) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 42 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Hg}(\text{DMU})_2\text{Cl}_2](\text{s})$ + solv. + solução de $(\text{HgCl}_2 + 2\text{DMU})$ (solvente = metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
10,47	2,33	1,081
16,54	3,69	1,448
22,95	5,12	1,996
35,33	7,89	2,974
40,79	9,11	3,335
48,01	10,72	3,926
$\Delta H^\ominus = (37,16 \pm 0,43) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 43 - Variação de entalpia do processo: Solução de HgCl_2 + MU(s) + solução de $(\text{HgCl}_2 + \text{MU})$ (solvente = metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
8,26	11,24	1,760
11,63	15,84	2,350
12,08	16,46	2,449
13,02	17,76	2,697
14,85	20,22	3,068
$\Delta H_2^\ominus = (15,10 \pm 0,11) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 44 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Hg}(\text{MU})\text{Cl}_2](\text{s})$ + solv. + solução de $(\text{HgCl}_2 + \text{MU})$ (solvente = metanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
17,29	5,0	1,452
20,23	5,85	1,586
28,38	8,21	2,349
34,66	10,02	2,747
42,15	12,15	3,239
$\Delta H_3^\ominus = (27,41 \pm 0,40) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 45 - Variação de entalpia do processo: $\text{HgBr}_2(\text{s})$ + solv. + solução de (HgBr_2) (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
30,53	8,47	0,277
36,76	10,19	0,307
48,09	13,34	0,427
55,72	15,46	0,478
69,18	19,19	0,605
$\Delta H_1^\ominus = (3,14 \pm 0,03) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 46 - Variação de entalpia do processo: Solução de HgBr_2 + TMU(1) \rightarrow solução de HgBr_2 + TMU (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
11,34	9,76	-0,278
12,20	10,49	-0,264
14,38	12,38	-0,310
17,99	15,49	-0,402
23,20	19,97	-0,529
$\Delta H_2^\ominus = -(2,62 \pm 0,04) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 47 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Hg}(\text{TMU})\text{Br}_2] (\text{s})$ + solv. \rightarrow solução de $(\text{HgBr}_2 + \text{TMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
18,39	3,85	1,183
24,77	5,19	1,559
36,30	7,61	2,298
40,91	8,58	2,577
53,10	11,14	3,293
$\Delta H_3^\ominus = (29,90 \pm 0,16) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 48 - Variação de entalpia do processo: Solução de HgBr_2 + DMU(s) \rightarrow solução de $(\text{HgBr}_2 + \text{DMU})$ (solvente = etanol).

m/mg	$n \times 10^5 / \text{mol}$	$\Delta H^\ominus / \text{J}$
6,78	7,69	0,751
8,16	9,25	0,889
10,66	12,09	1,342
13,74	15,59	1,511
16,82	19,08	2,060
17,08	19,38	2,071
$\Delta H_2^\ominus = (10,45 \pm 0,23) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 49 - Variação de entalpia do processo: $\text{Hg(DMU)Br}_2 + \text{solv.} + \text{solução (HgBr}_2 + \text{DMU)}$ (solvente = etanol)

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
17,82	3,97	1,140
23,88	5,32	1,521
29,72	6,62	2,000
35,54	7,92	2,252
48,26	10,76	3,101
55,96	12,47	3,500
$\Delta\text{H}_3^\ominus = (28,60 \pm 0,25) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 50 - Variação de entalpia do processo: Solução de $\text{HgBr}_2 + \text{MU(s)} + \text{solução (HgBr}_2 + \text{MU)}$ (solvente = etanol)

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
9,85	13,29	2,022
12,10	16,32	2,380
15,11	20,39	3,000
16,03	21,63	3,201
19,08	25,75	3,769
$\Delta\text{H}_2^\ominus = (14,73 \pm 0,08) \text{ KJ mol}^{-1}$		

Tabela 51 - Variação de entalpia do processo: $[\text{Hg(MU)Br}_2](\text{s}) + \text{solv.} + \text{solução (HgBr}_2 + \text{MU)}$ (solvente = etanol)

m/mg	$\text{nx}10^5/\text{mol}$	$\Delta\text{H}^\ominus/\text{J}$
17,41	4,0	1,200
28,64	6,59	2,231
33,57	7,72	2,502
37,91	8,72	2,623
45,57	10,48	3,259
57,31	13,19	4,048
$\Delta\text{H}_3^\ominus = (31,16 \pm 0,48) \text{ KJ mol}^{-1}$		

7. APÊNDICE - B

Resultados das medidas de entalpias de fusão e vaporização através de DSC.

Nas tabelas seguintes usar-se-á a seguinte notação:

Potência elétrica (mcal/s) = P

Taxa de aquecimento ($^{\circ}$ /min) = T

Velocidade do papel do registro (mm/min) = VP

Área (cm^2) = A

Massa (mg) = m

$\Delta H^{\ominus}/K$ ($\text{J} \cdot \text{cm} \cdot \text{g}^{-1}$) = $\Delta H^{\ominus}/K$

Tabela 1 - Dados referente a fusão da DMU

P	T	VP	A	m	$\Delta H^{\ominus}/K$
10	10	40	17,35	2,96	3677
10	10	40	15,74	2,63	3711
10	10	40	12,07	2,04	3711
10	10	40	12,77	2,14	3744
$\Delta H_{\text{fus}}^{\ominus}$ (DMU, 379K) = 12,88 \pm 1,42) KJ mol $^{-1}$					

Tabela 2 - Dados referentes à vaporização da DMU

P	T	VP	A	m	$\Delta H^{\ominus}/K$
10	10	20	38,46	2,96	16309
10	10	10	15,84	2,04	19405
10	5	5	16,24	4,20	19409
10	5	5	16,04	4,72	17066
$\Delta H_{\text{vap}}^{\ominus}$ (DMU, 498K) = (62,63 \pm 2,1) KJ mol $^{-1}$					

Tabela 3 - Dados referentes à fusão do MU

P	T	VP	A	m	$\Delta H^\ominus/K$
10	5	20	15,18	3,73	5104
10	5	20	15,18	3,74	5092
10	5	20	15,85	3,87	5137
10	10	40	19,25	2,43	4978
10	10	40	17,59	2,11	5230
10	10	40	16,37	2,02	5083
10	10	40	15,65	1,89	5196

$\Delta H_{fus}^\ominus(MU, 373K) = (14,93 \pm 0,16) \text{ KJ mol}^{-1}$

8. APÊNDICE - C

Resultados das medidas de capacidades caloríficas.

Tabela 1 - Dados referentes à determinação de \bar{C}_p^{\ominus} da DMU em fase sólida.

P	T	VP	m/mg	y'/cm	y/cm	$\frac{\bar{C}_p^{\ominus}}{\text{KJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}}$
5	10	20	14,20	4,73	4,39	0,150
5	10	20	14,20	4,79	4,32	0,147
5	10	20	16,32	4,75	5,00	0,148
$\bar{C}_p^{\ominus}(\text{DMU},s,340\text{K}) = 0,149 \text{ KJ mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$						

Tabela 2 - Dados referentes à determinação de \bar{C}_p^{\ominus} da DMU em fase líquida.

P	T	VP	m/mg	y'/cm	y/cm	$\frac{\bar{C}_p^{\ominus}}{\text{KJmol}^{-1}\text{grau}^{-1}}$
5	10	20	11,61	5,46	5,25	0,211
5	10	20	8,76	5,46	3,88	0,207
5	10	10	13,23	5,41	5,61	0,200
5	10	10	12,80	5,41	5,51	0,203
5	10	10	13,79	5,41	5,96	0,206
5	10	10	12,73	5,46	5,64	0,206
5	10	10	13,20	5,46	5,76	0,204
$\bar{C}_p^{\ominus}(\text{DMU},l,400\text{K}) = 0,205 \text{ KJ mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$						

Tabela 3 - Dados referentes à determinação de \bar{C}_p^\ominus da MU em fase sólida.

P	T	VP	m/mg	y'/cm	y/cm	$\frac{\bar{C}_p^\ominus}{\text{KJ mol}^{-1}\text{grau}^{-1}}$
5	10	20	15,71	4,76	5,00	0,093
5	10	20	15,71	4,76	5,00	0,093
5	10	20	15,71	4,80	4,97	0,092
$\bar{C}_p^\ominus(\text{MU}, \text{s}, 235\text{K}) = 0,093 \text{ KJ mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$						

Tabela 4 - Dados referentes à determinação de \bar{C}_p^\ominus da MU em fase líquida.

P	T	VP	m/mg	y'/cm	y/cm	$\frac{\bar{C}_p^\ominus}{\text{KJ mol}^{-1}\text{grau}^{-1}}$
5	10	20	13,16	5,27	5,83	0,177
5	10	20	9,64	5,27	4,53	0,187
5	10	20	15,70	5,27	7,33	0,186
5	10	20	15,66	5,27	7,31	0,186
$\bar{C}_p^\ominus(\text{MU}, \text{l}, 385\text{K}) = 0,184 \text{ KJ mol}^{-1}\text{grau}^{-1}$						

9. REFERÊNCIAS

1. A.S. Gonçalves, A.P. Chagas and C. Airoidi, J. Chem. Soc. Dalton, 159 (1979).
2. F.D. Cotton and G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", Interscience Publishers, 3rd Ed., Cap. 18 (1972).
3. J.E. Huheey, "Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity", Harper & Row Publishers, pg. 225 (1972).
4. I. Lindqvist, "Inorganic adduct molecules of oxo-compounds", Springer-Verlag (1963).
5. K.D. Kopple, "Peptides and Amino Acids", Benjamin, New York, (1966), cap. 1.
6. M. Kawashita, "Compostos de Adição entre Percloratos de Elementos Lantanídicos e Tetrametiluréia", Tese de Doutorado, IQ-USP, Pg. 1 (1972).
7. A. Luttringhaus and H.W. Dirksen, Angew. Chem. Internat. Edit., 3, 260 (1964).
8. J.J. Lagowski, "The Chemistry of Nonaqueous Solvents, Academic Press, vol. IV (1976).
9. R.C. Paul, H. Singh and S.L. Chadha, Indian J. Chem. 15A, 121 (1977).
10. M. Schafer and C. Curran, Inorg. Chem. 5, 265 (1966).
11. G. Vicentini and J.E. Matos, An. Acad. Brasil. Ciênc., 48, 701 (1976).
12. R.C. Paul, H. Singh and S.L. Chadha, Indian J. Chem. 15A, 121 (1977).
13. C. Béguin and T. Günthard, Helv. Chim. Acta 41, 1971 (1958).
14. C. Béguin and Hs.H. Günthard, Helv. Chim. Acta 42, 2262 (1959).

15. Z.V. Zvonkova, L.I. Astakhova and V.P. Glushkova, *Kristallografiya*, 5, 547 (1960) - Chem. Abstr. 56, 12399c (1962).
16. A. Clow., *Nature*, 146, 26 (1940).
17. C.N.R. Rao, G.C. Chaturvedi and R.K. Gosavi, *J. Mol. Spectrosc.* 28, 526 (1968).
18. Y. Saito, K. Machida and T. Uno, *Spectrochim. Acta* 31A, 1237 (1975).
19. M. Nardelli e L. Coghi, *Ricerca Sci.*, 28, 379 (1958).
20. M. Nardelli, L. Coghi e G. Azzoni, *Gaz. Chim. Ital.*, 88, 235 (1958).
21. M. Nardelli e L. Coghi, *Ricerca Sci.* 29, 134 (1959).
22. B.C. Stonestreet, W.E. Bull and R.J. Williams, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 28, 1895 (1966).
23. N.N. Greenwood and B.H. Robinson, *J. Chem. Soc.*, A 511 (1967).
24. M. Zarikrisson, *Acta Chem. Scand.*, 15, 1784 (1961).
25. G. Olofsson, *Acta Chem. Scand.* 18, 1022 (1964).
26. R.C. Aggarwal and P.P. Singhi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26, 2185 (1964).
27. R.C. Aggarwal and P.P. Singhi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 27, 2597 (1965).
28. G. Olofsson, *Acta. Chem. Scand.* 25 691 (1971).
29. J.P. Barlier, R.P. Hugel, P.J. van der Put and J. Reedijk, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* 95 (9), 213 (1976).
30. R.A. Bailey and W.J. Tangredi, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38, 2221 (1976).
31. L. Popova and P. Stancheva, *Monatsh. Chem.* 108(6), 1397 (1977).
32. D.N. Waters and Z. Kantarci, *J. Raman Spectroscopic*, 6(5), 251 (1977) - Chem. Abstr. 87, 207500e (1977).

33. Z.S. Muksumova, O. Satyvaldiev, S. Baichalova and K. Rysmendeev, Kompleksn. Pererab Prir. Nedefitsitnogo. Syr'ya Kirg. Probl. Ekol., 181 (1948) - Chem. Abstr. 91, 129638x (1979).
34. M.N. Tracznk and S.F. Lincol, Aust. J. Chem. 32(9), 1915 (1979).
35. A.I. Vogel, "Análise Orgânica Qualitativa", tradução da 3a. edição, Ao Livro Técnico S.A., vol. 1, Rio de Janeiro (1977).
36. Zordan, D.G. Hurkot, M. Peterson and L.G. Hepler, Thermo- chim. Acta, 5, 21 (1972).
37. R.T. Hamilton and J.A.V. Butler, J. Chem. Soc. 2283 (1932).
38. P. Pascal, Nouveau Traité de Chimie Minérale, Masson et Cie. Editeurs, Tomo V pg. 157 (1962).
39. D. Christov, Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci., 2(16), 177 (1963) - Chem. Abstr. 60, 1310g (1964).
40. H.A. Flaschka, "EDTA Titration, An Introduction to Theory and Prática", Pergamon Press, 2nd Ed. (1967).
41. J.A. Hunter and C.C. Miller, Analyst, 81, 79 (1956).
42. B. Zak, W.M. Hindman and E.S. Baginski, Anal. Chem. 28, 1661 (1956).
43. G. Schwarzenbach and H.A. Flaschka, Complexiometric Titra- tion", Methuen & Co. Ltd. (1969).
44. A.I. Vogel, "A Text Book of Quantitative Inorganic Analysis", 3rd Ed., Longman, pg. 72 (1961).
45. B.J. Aylett, "The Chemistry of Zinc, Cadmium and Mercury", Pergamon Press (1973).
46. J.A. Simoni, "Termoquímica dos Adutos entre N,N-dimetila- cetamida Haletos de Zinco, Cádmiio e Mercúrio-II", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1978).

47. W. Horwitz, P. Chichilo, P.A. Clifford and H. Reynolds, Official Methods of Analysis of the Association of Official Agricultural Chemist, 10th Ed., Pg. 744 (1965).
48. S.W. Tobey, J. Chem. Ed. 35, 352 (1958).
49. Manual de instruções do Barômetro marca PRINCO, Princo Instruments, Inc. Southampton Industrial Park, Southampton, Pennsylvania 18966, U.S.A.
50. F.D. Rossini, "Experimental Thermochemistry", Interscience Publishers, Inc., New York, pg. 27 (1956).
51. A.S. Gonçalves, "Síntese e Caracterização de Compostos de Adição de Zn(II), Cd(II) e Hg(II) com N-(2-piridil)acetamida, e Estudo Termodinâmico dos Respectivos Haletos", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
52. J.L. McNaughton and C.T. Mortimer, "Differential Scanning Calorimetry" in MTP International Serie in Physical Chemistry (Series TWO) - Thermochemistry and Thermodynamics, vol. 10 cap. 1, Pg. 1 (1975).
53. E.S. Watson, M.J.O'Neill, J. Justin and N. Brenner, Anal. Chem., 36(7), 1233 (1964).
54. Manual do "Differential Scanning Calorimeter", Perkin-Elmer Corporations, U.S.A.
55. W. WM. Wendlandt, "Thermal Methods of Analysis, John Wiley & Sons, Pg. 179, (1974).
56. M.J. O'Neill, Anal. Chem. 38(10), 1331 (1966).
57. I. Wadsø, Science Tools, The LKB Instrument Journal, 13(3), 33 (1966).
58. P.L.O. Volpe, "Estudo Termodinâmico da Interação de Ions Lantanídeos III e Anion Cloreto em N,N-Dimetilacetamida", Tese de Doutorado, IQ-UNICAMP (1978).

59. International Union of Pure and Applied Chemistry, Commission on Physicochemical Measures and Standards Sub-Commission on Calibration and Test Materials. E.F.G. Henrington, Pure Appl. Chem. 40, 392 (1974).
60. W.F. Koch, D.L. Biggs and H. Diehl, Talanta, 22, 637 (1975).
61. J. Irving and I. Wadsø, Acta Chem. Scand. 18, 195 (1964).
62. S. Sunner and I. Wadsø, Science Tools, 13, 1 (1964).
63. G. Ojelund and I. Wadsø, Acta Chem. Scand. 21, 1838 (1967).
64. J.D. Hill, G. Ojelund and I. Wadsø, J. Chem. Thermodynamics, 1, 111 (1969).
65. C.E. Vanderzee and D.L. King, J. Chem. Thermodynamics, 4, 675 (1972).
66. J.L. Curnutt, Ph.D. Thesis, University of Nebraska (1968), citada na ref. anterior.
67. S.R. Gunn, J. Chem. Thermodynamics, 2, 535 (1970).
68. R.A. Jorge, "Termoquímica dos Adutos entre Trifenilfosfínóxido e Cloreto de Zinco, Cádmio e Mercúrio", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1976).
69. M. Namora Filho, "Termoquímica da Interação dos Haletos de Zinco, Cádmio e Mercúrio com Diacetamida", Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1977).
70. S. Sunner and I. Wadsø, Acta Chem. Scand. 13, 97 (1959).
71. G.L. Squires, Practical Physics, McGraw-Hill, London (1968).
72. H.A. Laitinen and W.E. Harris, "Chemical Analysis - An Advanced Text and Reference", 2nd Ed., pg. 534 (1975).
73. M.L. McGlashan, Pure Appl. Chem. 21, 1 (1970).
74. M.L. McGlashan, "Physicochemical Quantities and Units", The Royal Institute of Chemistry, London, 2nd. Ed. (1971).

75. H.H. Willard, L.L. Merritt, JR.J.A. Dean, "Instrumental Methods of Analysis, 4th Van Nostrand Reinhold Company, New York, pg. 551 (1965).
76. Atomic weights of the elements 1975, Pure and Applied Chem. 47, 75 (1976).
77. R.C. Weast, Handbook of Chemistry and Physics, The Chemical Rubber Co., section C 532-533, 51st Ed. (1970-1971).
78. Ref. 38 pgs. 598 e 656.
79. Ref. 3 pg. 198.
80. J. Wilson and I.J. Worrall, J. Chem. Soc. A, 392 (1967).
81. W.J. Geary, Coord. Chem. Rev. 7, 81 (1971).
82. A.J. Aarts, H.O. Desseyn and M.A. Herman, Bull. Soc. Chim. Belg. 86, 345 (1977).
83. G. Marcotrigiano, G. Peyronel and R. Battistuzzi, J. Inorg. Nucl. Chem. 37, 1675 (1975).
84. A.W. Coats and J.P. Redfern, Analyst, 88 906 (1963).
85. H.G. Wiedeman and G. Bayer, "Topics in Current Chemistry", Spring-Verlag, New York, 77, 67 (1978).
86. E.A. Allen and J.D. Gaudio, J. Chem. Soc. Dalton, 1356 (1975).
87. J.C. Barnes and C.S. Duncan, J. Chem. Soc. A, 1442 (1970).
88. K. Nakamoto, "Infrared Spectra of Inorganic and Coordination Compounds", John Wiley and Sons, Inc., New York, 2nd Ed. pg. 209 (1970).
89. J.P. Barlier et R. Hugel, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 781 (1973).
90. B.C. Stonestreet, W.E. Bull and R.J. Williams, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 1895 (1966).
91. J. Maslowska and K. Cedzynska, J. Mol. Struct. 19, 521 (1973).

92. R.B. Penland, S. Mizushima, C. Curran and J.V. Quagliano, J. Am. Chem. Soc. 79, 1575 (1957).
93. A. Seminara, A. Musumeci and A. Chisari, J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 269 (1978).
94. Y. Mido and H. Murata, Bull. Chem. Soc. Japan, 42, 3372 (1969).
95. R.A. Bailey, I.R. Feins and T.R. Peterson, Canadian. J. Chem. 47 171 (1969).
96. J.A. Costamagna and R. Levitus, J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2685 (1966).
97. M.A. Baldwin, Alicja M. Kirkien-Konasiewicz, A.G. London, A. Maccoll and D. Smith, J. Chem. Soc. B, 34 (1968).
98. C. Airoidi, "Adutos de Amidas com tricloreto de Antimonio e Bismuto: Síntese, Caracterização e Termoquímica", Tese de Livre Docência, IQ-UNICAMP (1979).
99. J.C. Quieroz, Termoquímica de Adutos entre Tribenzil e Trietilfosfinóxidos com Cloreto de Zinco, Cádmio e Mercúrio(II), Tese de Mestrado, IQ-UNICAMP (1979).
100. Manual do Sistema Calorimétrico LKB 8700-1, LKB - Produkter AB, Bromma Suécia.
101. M.L. McGlashan, Specialist Periodical Reports - Chemical Thermodynamics, Chem. Soc. London, 1, 25 (1973).
102. A.P. Chagas, "Métodos Calorimétricos" - Notas de Aula (1977).
103. M.L. McGlashan, J. Chem. Ed. 43, 226 (1966).
104. S.R. Gunn., J. Chem. Thermodynamics, 3, 19 (1971).
105. D.F.C. Morris, Structure and Bonding 4, 63 (1968).
106. J.W. Wilson and I.J. Worrall, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 1357 (1969).
107. C. Airoidi, A.P. Chagas and A.S. Gonçalves, Thermochem. Acta (no prelo).

108. W.J. Moore, "Físico-Química", Tradução da 4a. edição americana, Editora Edgard Blücher Ltda e Editora da Universidade de São Paulo, pág. 48 (1976).
109. J.D. Cox and G. Pilcher, "Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds", Academic Press London, pg. 47 (1970) -
110. Ref. 50 pgs. 75 e 131.
111. Ref. 109 pgs. 53 e 59.
112. Ref. 109 pg. 71
113. W.D. Good and R.T. Moore, J. Chem. Thermodynamics, 3, 701 (1971) -
114. D.G. McCormick and W.S. Hamilton, J. Chem. Thermodynamics 10, 275 (1978).
115. M. Colomina, P. Jiménez, M.V. Roux and C. Turrión, J. Chem. Thermodynamics, 10, 661 (1978).
116. D.S. Barnes and G. Pilcher, J. Chem. Thermodynamics, 7, 377 (1975).
117. Ref. 77 - Section D-222.
118. P. Tavernier and M. Lamouroux, Mem. Poudres, 38, 65-88 (1956) - Chem. Abstr. 51, 14403h (1957).
119. CODATA, J. Chem. Thermodynamics, 10, 903 (1978).
120. Ref. 50 pg. 312.
121. D.D. Wagman, W.H. Evans, U.B. Parker, Z. Halow, S.M. Bailey and R.H. Schumm. Technical Note 270-3 and 270-4. National Bureau of Standards, Washington, D.C. (1968) and (1969) .
122. O. Kubachewski, E.L. Evans and C.B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry", Pergamon Press, Ltd. (1967).
123. F.J. Keneshea and D. Cubicciotti, J. Chem. Phys. 40, 1788 (1964) .

124. L.G. Hepler and G. Olofsson, Chem. Rev. 75(5), 588 (1975).
125. D.P. Shoemaker and C.W. Garland, "Experimentals in Physical Chemistry", McGraw-Hill Book Company, 2nd Ed. pg. 158 (1967).
126. Ref. 108 pg. 192.
127. G.W. Castellan, "Físico-Química", Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., Rio de Janeiro, pg. 30 (1975).
128. F. Daniels, R.A. Albert, J.W. Williams, C.D. Corwell, P. Bender and J.E. Harriman, "Experimental Physical Chemistry", McGraw-Hill, 7th. Ed. (1970).
129. G.J. Janz, "Thermodynamic Properties of Organic Compounds", revised edn., Academic, New York (1968).
130. Ref. 55 pg. 181.
131. E.E. Walkers, J. Appl. Chem. 2 470 (1952).
132. R.C. Reid and T.K. Sherwood, "The Properties of Gas and Liquids", 2nd. Ed. McGraw-Hill Book Company (1968).
133. G.T. Furukawa, T.B. Douglas, R.E. McCoskey and D.C. Ginnings, J. Res. Natl. Bur. Std. 57, 67 (1956).
134. P.R. Philip, G. Perron and J.E. Desnoyers, Can. J. Chem. 52, 1709 (1974).
135. S. Subramanian, T.S. Sarma, D. Balasubramanian and J.C. Ahluwalia, J. Phys. Chem. 75, 815 (1971).
136. S.J. Aschroft and G. Beech, "Inorganic Chermodynamics, An Introduction to the Thermodynamics of Inorganic and Organometallic Compounds", Van Nostrand Reinhold Company Ltd, New York (1973).
137. G.E. Coates, M.L.H. G.P. Powell and K. Wade, "Principles of Organometallic Chemistry", Methuen & Co. Ltd., London pg. 7 (1971).

138. S.J. Ashcroft and C.T. Mortimer, "Thermochemistry of transition metal complexes, Academic Press, New York, pg. 11 (1970).
139. D.P. Mellor and L. Maley, Nature, 159, 370 (1947).
140. S.J. Ashcroft, J. Chem. Soc. A, 1020 (1970).
141. R.A. Jorge, C. Airoidi and A.P. Chagas, J.C.S. Dalton, 1102 (1978).
142. Per-Olof Kinell, I. Lindqvist and M. Zackrisson, Acta Chem. Scand. 13, 1159 (1959).
143. M. Zackrisson and K.I. Alden, Acta Chem. Scand., 14, 994 (1960).
144. C.T. Mortimer, Pergamon Press, pg. 4 (1962).