



## CONDUTIBILIDADE DE SOLUÇÕES DE IODETO DE TETRA-ETILAMÓNIO EM NITROBENZENO A 25.°C.

M. ALICE INOCÊNCIO

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)  
Núcleo de Química-Física  
Faculdade de Ciências  
Lisboa

*Determinou-se a condutibilidade de soluções de iodeto de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C. Os resultados foram analisados em termos da teoria de Shedlovsky e de Fuoss-Onsager e comparados com os obtidos noutros solventes.*

## 1 — INTRODUÇÃO

Dentro de um programa que visa o estudo sistemático de fenómenos de transporte em fase líquida, tem sido realizada neste laboratório uma série de trabalhos (1, 2, 3) que tiveram como tema geral o estudo da condutibilidade de soluções de picratos de *tetra*-alquilamónio em nitrobenzeno. Trata-se de um dissolvente que apresenta propriedades tais como constante dieléctrica relativamente elevada e não associação, que permitem uma larga generalização dos resultados obtidos nas suas soluções. Os picratos dos iões *tetra*-alquilamónio caracterizam-se por serem formados por iões volumosos e de dimensões semelhantes, o que tem permitido, por vezes, adoptar, com razoável aproximação, que os respectivos números de transporte sejam iguais a 0,5.

Interessa estudar, paralelamente, o comportamento de sais em que isto se não verifica, para averiguar em que medida é possível generalizar as conclusões obtidas e mostrar que elas não resultam daquela circunstância particular.

## 2 — PARTE EXPERIMENTAL

O nitrobenzeno utilizado na preparação das soluções foi purificado por duas destilações sucessivas a baixa pressão e passado por uma coluna de alumina activada, para eliminar os nitrofenóis que têm pontos de ebulição muito próximos do dissolvente.

Utilizou-se um iodeto de *tetra*-etilamónio comercial que foi purificado por dissolução numa mistura de metanol e clorofórmio 1/20 (v/v) seguida de precipitação por adição de benzeno (4).

As soluções foram preparadas por pesagem e manipuladas numa caixa seca onde se realizou também a última fase da purificação do nitrobenzeno. No cálculo das concentrações admitiu-se que a densidade das soluções era igual à do dissolvente puro (a concentração das soluções não foi além de  $3,7 \times 10^{-3}$  moles  $\text{dm}^{-3}$ ).

Na determinação da condutibilidade das soluções usaram-se células do tipo devido a Washburn com eléctrodos maciços de platina que foram submetidos a uma ligeira platinização. Utilizaram-se duas células com as constantes  $0,1363 \text{ cm}^{-1}$  e  $0,1377 \text{ cm}^{-1}$ ,

que foram determinadas com soluções de cloreto de potássio cuja condutibilidade específica se calculou pela equação de Lind *et al.* (5). A ponte de condutibilidade era constituída por componentes com precisão não inferior a 0,05 % e mostrou ser sensivelmente independente da frequência. A variação observada na resistência das soluções quando a frequência variava entre 1000 e 4000 Hz era da ordem da imprecisão da medida e assim não se justificava a extrapolação para frequência infinita. Todas as determinações foram feitas, utilizando a frequência de 1000 Hz.

Usou-se um termóstato de óleo mantido a 25,00° C.

### 3 — RESULTADOS

Os resultados das determinações estão registados no quadro I. A variação da condutibilidade equivalente em função da raiz quadrada da concentração encontra-se na fig. 1.

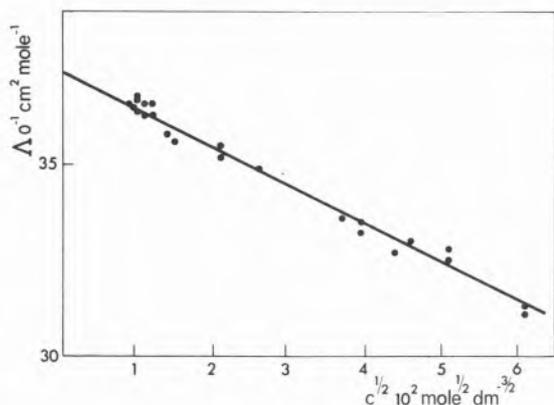


Fig. 1 — Variação com a concentração da condutibilidade equivalente de soluções de iodeto de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C.

### 4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Com os valores do quadro I calculámos a condutibilidade equivalente limite, admitindo como primeira aproximação uma simples extrapolação linear em  $c^{1/2}$ . O cálculo dos coeficientes da recta, pelo método dos mínimos quadrados, conduz a

$$\Lambda = 37,41 - 99,05 c^{1/2} \quad (1)$$

O coeficiente angular, — 99,05, é bastante diferente do valor limite de Onsager, — 72,81, que se obtém utilizando para a viscosidade e constante dielétrica do nitrobenzeno, respectivamente, os valores 1,844 cP e 34,87 c. g. s. Esta diferença sugere que haja associação iónica, razão por que os resultados experimentais foram analisados pelo método de FUOSS & KRAUS (6), obtendo-se  $\Lambda_o = 37,25$ , valor que pode considerar-se não significativamente diferente do anterior. A constante de dissociação resulta, por este cálculo, igual a 0,04157, ou seja  $K_A = 24,06$ .

Os resultados anteriores são de molde a justificar a análise por equação de FUOSS & ONSAGER (6).

$$\Lambda = \Lambda_o - S(c\gamma)^{1/2} + Ec\gamma \log c\gamma + Jc\gamma - K_A \Lambda_o f^2 c\gamma \quad (2)$$

para electrólitos associados.

Para a avaliação dos parâmetros desconhecidos da equação (2) utilizou-se o programa de KAY (7), recorrendo a um computador I. B. M. 650 (1). Os resultados foram:

$$\Lambda_o = 37,33 \quad K_A = 38,21 \quad a = 7,9 \quad A^\circ$$

A concordância com os valores anteriormente indicados, em termos de  $\Lambda_o$ , é perfeitamente aceitável. A constante de associação difere bastante do valor anteriormente encontrado pelo método de Fuoss e Kraus.

Os três valores que obtivemos para  $\Lambda_o$ , que são praticamente constantes em face dos erros experimentais, podem ser comparados com o resultado que se obtém à custa das condutibilidades iónicas  $\lambda_{I^-} = 21,25$  e  $\lambda_{Et_4N^+} = 16,1$  obtidas por COETZEE & CUNNINGHAM (8) ( $\Lambda_o = 37,35$ ). A concordância é muito boa, o que vem confirmar a validade das hipóteses, um tanto discutíveis *a priori*, que foram utilizadas para a obtenção destas condutibilidades

(1) Agradecemos ao Dr. R. L. Kay do Mellon Institute (U. S. A.) a cedência do programa, ao director do Centro de Cálculo Científico da Fundação Calouste Gulbenkian a autorização para a realização dos cálculos no seu computador e ao Dr. António Cadete a adaptação do programa e a assistência durante a realização dos cálculos.

iónicas. Nessas condições podemos aceitar com certa confiança o valor  $\lambda_{Et,N^+} = 16,1$ , com o que, recorrendo a trabalho anterior (2), se obtém para o ião picrato  $\lambda_{Pi^-} = 16,4$ .

Quadro I

Condutibilidades equivalentes de soluções de iodeto de tetra-etilamónio em nitrobenzeno a 25°C

C mole dm <sup>-3</sup>	$\Lambda$	$\Delta_1\Lambda$	$\Delta_2\Lambda$
0,8581 × 10 <sup>-4</sup>	36,61	+0,12	+0,05
0,9019 × 10 <sup>-4</sup>	36,47	0	-0,07
1,014 × 10 <sup>-4</sup>	36,78	+0,37	+0,30
1,035 × 10 <sup>-4</sup>	36,39	-0,01	-0,09
1,035 × 10 <sup>-4</sup>	36,70	+0,30	+0,22
1,278 × 10 <sup>-4</sup>	36,25	-0,04	-0,13
1,278 × 10 <sup>-4</sup>	36,63	+0,34	+0,25
1,474 × 10 <sup>-4</sup>	36,32	+0,11	+0,02
1,474 × 10 <sup>-4</sup>	36,56	+0,34	+0,26
2,085 × 10 <sup>-4</sup>	35,78	-0,20	-0,30
2,176 × 10 <sup>-4</sup>	35,66	-0,35	-0,46
4,392 × 10 <sup>-4</sup>	35,15	-0,18	-0,31
4,392 × 10 <sup>-4</sup>	35,54	+0,11	+0,08
6,573 × 10 <sup>-4</sup>	34,89	+0,03	-0,11
12,88 × 10 <sup>-4</sup>	33,56	-0,33	-0,49
13,60 × 10 <sup>-4</sup>	33,51	-0,22	-0,45
15,58 × 10 <sup>-4</sup>	33,24	-0,26	-0,49
15,58 × 10 <sup>-4</sup>	33,54	+0,04	-0,19
19,61 × 10 <sup>-4</sup>	32,66	-0,37	-0,66
21,02 × 10 <sup>-4</sup>	33,05	+0,18	-0,10
25,72 × 10 <sup>-4</sup>	32,52	+0,13	-0,24
25,72 × 10 <sup>-4</sup>	32,84	+0,45	+0,08
37,59 × 10 <sup>-4</sup>	31,11	-0,23	-0,90
37,59 × 10 <sup>-4</sup>	31,32	-0,02	-0,69

$\Delta_1\Lambda$  — desvios em relação aos valores calculados pela equação (1)

$\Delta_2\Lambda$  — desvios em relação aos valores calculados pela equação (2)

Embora a regra de Walden possa ser muito discutível, em termos teóricos, ela constitui uma relação aproximada, fenomenologicamente aceitável, que tem sido muitas vezes utilizada para a avaliação de condutibilidades equivalentes limites em sistemas não estudados directamente. DAGGETT, BAIR & KRAUS (9) determinaram para a condutibilidade

iónica dos iões iodeto e tetra-etilamónio, na água, respectivamente 76,80 e 32,66. Utilizando para a água a viscosidade  $8,949 \times 10^{-3}$  P e recorrendo à regra de Walden, obter-se-ia para condutibilidade equivalente do iodeto de tetra-etilamónio em nitrobenzeno 53,12. Fazendo cálculo idêntico em relação ao valor de  $\Lambda_0 = 186,61$  obtido por HARKNESS & DAGGETT (10) no etanonitrilo, obtém-se para  $\Lambda_0$  no nitrobenzeno 34,83. Este valor é muito mais próximo do obtido experimentalmente por nós. Facto que não surpreende, na medida em que as constantes dieléctricas do nitrobenzeno e do etanonitrilo são próximas (respectivamente 34,87 e 36,1). Considerando os valores obtidos para a água, etanonitrilo e nitrobenzeno, a variação do produto de Walden não é monótona em relação à constante dieléctrica do solvente (0,979; 0,642; 0,688), como seria exigido pela relação de Fuoss

$R = R_\infty + BD^{-1}$  (11) que tem em consideração a relaxação dos dipolos do solvente. As relações mais completas devidas a BOYD (12) e ZWANZIG (13) implicam igualmente a variação monótona do produto de Walden em relação à constante dieléctrica do solvente. Uma vez mais, parece ser difícil aceitar a regra de Walden como mais do que uma aproximação que ao passar da água aos solventes orgânicos conduz a resultados bastante precários. A utilização da equação (2) na análise dos resultados experimentais conduziu para o parâmetro  $a$  ao valor 7,9 Å. Ele pode ser igualmente calculado a partir das constantes de associação, pelo teoria de Bjerrum. Recorrendo à constante de associação  $K_A = 24,06$ , como resulta da análise pelo método de Fuoss e Kraus, obtém-se para o parâmetro  $a$  o valor 3,37 Å. Fazendo cálculos análogos com os dados de HARKNESS & DAGGETT (10), relativos a soluções do mesmo sal em etanonitrilo, o valor de  $a$  viria igual a 4,98 Å. Este resultados não só não são coincidentes, como impõe a teoria, que admite a constância de  $a$ , como são incompatíveis com os valores 2,20 e 4,00 geralmente aceites para os raios iónicos do I e  $Et_4N^+$ . O resultado obtido a partir da equação (2) é muito mais conforme com estes últimos.

Faz isto com que deva ser considerada com reserva a determinação destes parâmetros, que, na realidade, podem ter um simples carácter formal e o seu valor ser dependente do método de cálculo.

Ressalve-se, no entanto, que para estes valores da constante dielétrica (nitrobenzeno e etanonitrilo) a expressão de Bjerrum que dá a constante de associação é muito pouco sensível ao parâmetro  $a$  (14). Daí o cálculo em sentido contrário (cálculo de  $a$  a partir de  $K_A$ ) poder estar afectado de erros apreciáveis que justifiquem, em certa medida, as discrepâncias encontradas.

### BIBLIOGRAFIA

1. Barreira, F., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 72, (1963).
2. Santos, M. C., *Rev. Port. Quím.*, **11**, 50 (1969).
3. Barreira, M. L., *Rev. Port. Quím.*, **11**, 40 (1969).
4. Supin, G. S., *Zh. Analit. Khim.*, **16**, 359 (1961).
5. Lind, J. F., Zwolenik, J. J. e Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557 (1959).
6. Fuoss, R. M. e Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **55**, 476 (1933).
7. Kay, R. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 2099 (1960).
8. Coetzee, J. F. Cunningham, G. P., *J. Am. Chem. Soc.*, **87**, 2529 (1965).
9. Daggett Jr., H. M., Bair, E. J. e Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 799 (1951).
10. Harkness, A. C. e Daggett Jr., H. M., *Can. J. Chem.*, **43**, 1215 (1965).
11. Fuoss, R. M., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **45**, 807 (1959).
12. Boyd, R. H., *J. Chem. Phys.*, **35**, 1281 (1961).
13. Zwanzig, R., *J. Chem. Phys.*, **38**, 1603 (1963).
14. Kraus, C. A., *J. Phys. Chem.*, **60**, 129 (1956).

Recebido 11 . Fevereiro . 1969

### ABSTRACT

The conductance of tetra-ethylammonium iodide in nitrobenzene at 25°C was determined and analysed in terms of the Shedlovsky and Fuoss-Onsager treatments. The behaviour on other solvents was compared.