



ESTUDO CONDUTIMÉTRICO DE SOLUÇÕES DE TETRAFENILBORATO DE SÓDIO EM ACETATO DE ISOAMILO

Analisa-se, por via condutimétrica, o comportamento do tetrafenilborato de sódio dissolvido em acetato de isoamilo, com concentrações de 10^{-5} a 10^{-1} M. Discutem-se as curvas de variação da condutibilidade equivalente com a concentração. Calculam-se as constantes de associação de pares de iões e iões triplos que se comparam com os dados para misturas isodielétricas.

1 — INTRODUÇÃO

Uma melhor compreensão dos fenómenos de equilíbrio em processos extractivos necessita por vezes de investigações complementares. Assim aconteceu com o estudo da extracção de sais de céσιο pelo tetrafenilborato de sódio.

Como é sabido, o tetrafenilborato é um reagente especial muito útil pela sua grande solubilidade, tanto em solventes polares como em solventes não polares, o que o torna utilizável tanto em solução aquosa como em solução orgânica.

A influência da força iónica da solução aquosa e os altos rendimentos em céσιο por nós observados [1] na extracção daquele ião alcalino pelo tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo revelam algumas contradições em relação ao que alguns autores afirmam [2]. Neste processo o comportamento do céσιο em concentração indicador radioactivo dependerá da forma iónica ou molecular do tetrafenilborato de sódio na solução aquosa ou na solução orgânica.

Na verdade as reacções que conduzem àqueles equilíbrios heterogéneos principalmente em solventes de baixa constante dielétrica tal como é o caso estudado, podem envolver além de iões, pares de iões ou ainda partículas maiores.

A via condutimétrica foi a que usámos para estudar o estado iónico do tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo.

A ausência de dados na bibliografia, respeitantes a este solvente, levou-nos a considerar conveniente a divulgação dos resultados obtidos, comparando também as constantes de equilíbrio calculadas, com outras em meios semelhantes.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

As medidas de condutibilidade foram realizadas com uma ponte Wayne Kerr (Autobalance Universal Bridge B641), trabalhando com a frequência de 1592 ciclos/s.

Como vaso de condutibilidade usou-se uma célula Shedlowsky com eléctrodos de platina e de constante $0,308 \text{ cm}^{-1}$, obtida experimentalmente com solução padrão de cloreto de potássio. Todas as medidas foram efectuadas à temperatura de $25 \pm 0,01 \text{ }^\circ\text{C}$.

O tetrafenilborato de sódio (Merck) apresenta-se, por vezes, ligeiramente amarelado e foi, por isso, sempre purificado [3]. As soluções foram preparadas por pesagem e as suas densidades determinadas pelo método do picnó-

metro de duas hastes, previamente calibrado com água. O acetato de isoamilo (Carlo Erba), de constante dielétrica (~ 5)⁽¹⁾, foi sempre usado purificado por destilação a pressão reduzida. Para a condutibilidade específica deste solvente determinou-se o valor de $2,56 \times 10^{-9} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$.

3 — RESULTADOS EXPERIMENTAS

Na Tabela 1 indicam-se as concentrações (em mol. l⁻¹) das soluções de tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo, os valores das densidades (d) e das respectivas condutibilidades equivalentes (λ , em $\Omega^{-1} \text{eq}^{-1} \text{cm}^2$), sendo cada valor numérico a média de três medidas.

Tabela 1

$c \times 10^{-3}$	λ	d
0,01	10,70	—
0,10	4,42	—
0,25	2,92	0,871
0,50	2,18	0,871
1,00	1,77	0,871
2,00	1,37	0,872
3,00	1,32	0,872
5,00	1,37	0,872
6,00	1,44	0,872
8,00	1,53	0,872
10,0	1,70	0,873
20,0	2,30	0,874
50,0	3,94	0,877
60,0	4,25	0,878
80,0	4,81	0,878

A curva da fig. 1 traduz a variação da condutibilidade equivalente das soluções com \sqrt{c} . Nela se observa um mínimo próximo do valor de concentração $3 \times 10^{-3} \text{M}$ e, para além deste mínimo, um aumento linear da condutibilidade com a concentração em tetrafenilborato de sódio. Este comportamento em acetato de isoamilo revelou-se análogo a outros detectados por vários autores, com outros sais [4, 5, 6, 7, 8] e também em solventes de baixa constante dielétrica.

Como é sabido, para a interpretação dos fenómenos que se passam em solução, a grandeza ϵ é

considerada como um dos principais factores influente no comportamento dos sais dissolvidos, traduzindo a capacidade do solvente de interaccionar ou não com os iões.

A equação de Fuoss-Onsager [9 a 11] só se revela utilizável para soluções em solvente de ϵ elevado ($\epsilon > 25$), ou seja por exemplo em soluções aquosas, em soluções em acetonitrilo, em metanol, em acetona, etc. Em muitos casos, a introdução do conceito de associação é indispensável e, portanto, há que considerar um termo, na respectiva equação, que permita o cálculo da constante de associação (K_A).

Com soluções em solventes de constantes mais baixas ($\epsilon < 25$) FUOSS e KRAUS [10] adoptam uma expressão mais simplificada. No entanto, para solventes de $\epsilon < 10$, a associação de iões revela-se tão pronunciada que essa equação já não traduz o comportamento das soluções [12].

Efectivamente, uma teoria completa aplicável a estes casos continua ainda por desenvolver, e somente têm sido feitas aproximações do problema [13, 14]. Na realidade, em meios de tão baixas constantes dielétricas, as interações iónicas com o solvente tornam-se demasiado pequenas e o comportamento dos electrólitos nestas condições tem sido interpretado pelas leis limites aplicáveis a electrólitos fracos. Assim, entrando em linha de conta com a lei de Ostwald [12] pode-se chegar ao cálculo da constante de associação que, como é óbvio, depende do valor de λ_0 extrapolado do diagrama ($\lambda - \sqrt{c}$).

A existência de agregados maiores do que dois iões é a conclusão a que alguns autores têm chegado pela interpretação de curvas análogas à curva A por nós obtida. Assim FUOSS, KRAUS e outros [5, 7] consideram a existência de iões triplos em equilíbrio com pares de iões, em soluções de concentração próxima do valor correspondente ao mínimo de condutibilidade. Os primeiros autores estabeleceram um tratamento matemático a partir do qual se pode chegar ao cálculo das constantes de dissociação dos iões triplos (k) e dos pares de iões (K) [5, 15].

Atendendo a que o sistema estudado parece comportar-se de forma análoga pode-se, extrapolando o valor λ_0 do diagrama (curva A), e considerando

(1) O valor mais exacto não foi possível determinar.

as aproximações atrás referidas, calcular o valor da constante de associação para o tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo.

Além disto, segundo vários autores, constitui prova irrefutável de associação em pares de iões um coeficiente angular de $-1/2$ para a função linear $\log \lambda$ e $\log c$, [4, 5, 16, 17, 18]. O valor experimen-

tamento do tetrafenilborato de sódio em solventes de baixa constante dielétrica, tentamos comparar os nossos resultados com os de outros autores, baseando-nos no comportamento de alguns electrolitos em solventes de constantes dieléctricas próximas da que usamos, ou seja, na lei dos solventes isodieléctricos.

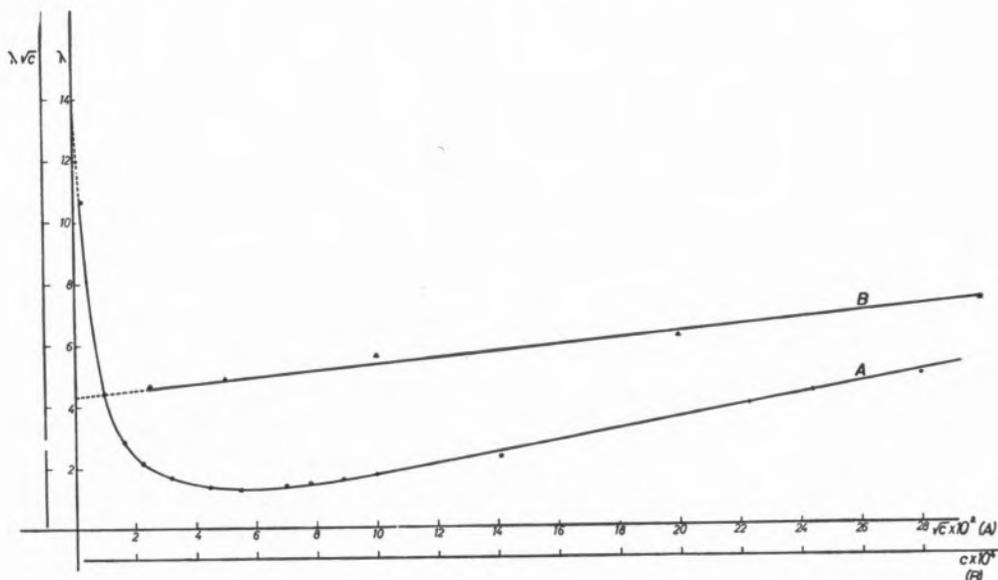


Fig. 1
Condutibilidade equivalente das soluções de tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo

tal por nós determinado, $-0,44$, significa necessariamente uma contribuição de outras formas iónicas [7] na condutibilidade.

A recta B, que traduz a variação de $\lambda \sqrt{c}$ com c , para valores da condutibilidade na zona do mínimo, permitiu-nos o cálculo das constantes de dissociação referentes a pares de iões e a iões triplos, segundo as aproximações de FUOSS e KRAUS [5].

Os valores obtidos são respectivamente:

$$K = 9,67 \times 10^{-6} \quad (K_A = 1,03 \times 10^6)$$

$$k = 1,30 \times 10^{-3}$$

A variação linear de λ com \sqrt{c} (curva A) para concentrações superiores à do mínimo de condutibilidade torna evidente a formação de iões triplos, cada vez em maior número, em equilíbrio com pares de iões [7].

Tendo em conta o pequeno número de trabalhos que encontramos na bibliografia sobre o compor-

Contudo é de não esquecer que se conhecem muitos desvios [19] a essa lei, porque possivelmente entram em jogo fenómenos diversificados ligados à estrutura do solvente e do dissolvido.

Assim, dos trabalhos de ACCASCINA e outros, em misturas de acetonitrilo e tetracloreto de carbono [12] abrangendo valores de constantes dieléctricas compreendidas entre 36 e 4,8, aproveitamos valores das constantes de associação K_A para os tetrafenilboratos de catiões orgânicos:

$$\epsilon = 7,2 \quad K_A = 4,09 \times 10^4 \quad k = 7,2 \times 10^{-3}$$

$$\epsilon = 4,8 \quad K_A = 2,96 \times 10^6 \quad k = 1,0 \times 10^{-3}$$

sendo k o valor das constantes de dissociação dos iões triplos calculados pelos mesmos autores. Também BERNES e FUOSS [20] usaram idênticas misturas mas não atingiram tão baixos valores de constante dieléctrica. Os valores de K_A determinados por

FUOSS e HIRCH [9, 10] em soluções de nitrobenzeno e tetracloreto de carbono são também da mesma ordem de grandeza das anteriores referidas.

Os valores por nós calculados, $1,03 \times 10^5$ e $1,3 \times 10^3$ para as duas constantes referidas são aceitáveis, atendendo ao baixo valor de ϵ .

Para demonstrar a importância da estrutura do solvente nos fenómenos em solução indicam-se os valores obtidos por CARVAJAL, TOLLE e outros [21] ao usarem como solventes dos tetrafenilboratos alcalinos, dimetoxietano ($\epsilon = 7,2$) e tetrahidrofurano ($\epsilon = 7,39$) para as constantes de dissociação do tetrafenilborato de sódio a saber $K = 5,45 \times 10^{-5}$ e $K = 8,8 \times 10^{-5}$, respectivamente.

Os poucos valores das constantes da associação encontrados na bibliografia para o tetrafenilborato de céσιο [21] são superiores aos correspondentes para o sal de sódio. É natural pensar, portanto, que também a constante de associação para o tetrafenilborato de céσιο em acetato de isoamilo será mais elevada do que aquela por nós agora calculada para o sal de sódio. A dimensão do ião é um factor importante a considerar nas propriedades relativas dos iões em geral e aqui em particular para os iões alcalinos, o aumento do raio iónico favorece a associação de iões. KAY e outros [22] encontraram de facto que, de entre os tetrafenilboratos dos metais alcalinos, somente o de céσιο se encontra associado em acetonitrilo ($\epsilon = 36,0$).

Podemos, portanto, atribuir ao sal de céσιο uma maior tendência para associação no solvente estudado do que no caso do sal de sódio e interpretar, com base nesta hipótese, os melhores rendimentos no processo extractivo do céσιο quando o tetrafenilborato de sódio se encontra na solução orgânica.

É nossa intenção prosseguir no estudo do comportamento condutimétrico doutros tetrafenilboratos neste e noutros solventes isodieléctricos.

Recebido. 24 Maio 1976

BIBLIOGRAFIA

- [1] MARTINS, H. M. A. e GRADE, M. R. S., *Rev. Port. Quím.*, **16**, 72 (1974).
- [2] SEKINE, T., DYRSSEN, D., *Anal. Chem. Acta.*, **45**, 433 (1969).
- [3] KUNZE, R. W., FUOSS, R. M., *J. Phys. Chem.*, **67**, 385, (1963).
- [4] KRAUS, C. A., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 21, (1933).
- [5] FUOSS, R. M., KRAUS, C. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **55**, 2387, (1933).
- [6] STRONG, L. E., KRAUS, C. A., *J. Amer. Chem. Soc.*, **72**, 166, (1950).
- [7] KRAUS, C. A., *J. Chem. Ed.* **35**, 324 (1958).
- [8] IMHOF, J., WESTMORLAND, T. D., DAY, M. C., *J. Sol. Chem.*, **3**, 83 (1974).
- [9] FUOSS, R. M., HIRSCH, E., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1013 (1960).
- [10] HIRCH, E., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 1018 (1960).
- [11] CUNNINGHAM, G. P., EVANS, D. F., KAY, R. L., *J. Phys. Chem.*, **70**, 3998 (1966).
- [12] ACCASCINA, F., PETRUCCI, S., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 1301 (1959).
- [13] FUOSS, R. M., BERKOWITZ, J. B., HIRSCH, E., PETRUCCI, S., *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **44**, 27 (1958).
- [14] FUOSS, R. M., ACCASCINA, F., *Electrolytic Conductance*, Intersc. Publishers (1959), N. York.
- [15] FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 2659 (1959).
- [16] LUDER, W. F., KRAUS, P. B., KRAUS, C. A., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **58**, 255 (1936).
- [17] ELLIOTT, M. A., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **61**, 294 (1939).
- [18] MC INTOSH, R. L., MEAD, D. J., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **62**, 506 (1940).
- [19] FUOSS, R. M., *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, **71**, 4491 (1974).
- [20] BERNS, D. S., FUOSS, R. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **82**, 5585 (1960).
- [21] CARVAJAL, C., TOLLE, K. J., SMID, J., SZWARC, M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 5548 (1965).
- [22] KAY, R. L., HALES, CUNNINGHAM, G. P., *J. Phys. Chem.*, **71**, 3925, (1967).

ABSTRACT

Conductance measurements are reported for sodium tetraphenylborate in isoamylacetate at concentrations ranging from 10^{-5} to 10^{-1} M. Since the dielectric constant of the solvent is about 5, the ion pair and triple ion association constants are calculated and compared to data for isodielectric mixtures.