

EXTRAPOLACION A DILUCION INFINITA DEL VOLUMEN MOLAR APARENTE DE SALES DE AMONIO CUATERNARIO EN SOLUCIONES ACUOSAS DILUIDAS

JORGE A. PINZON B.* LUIS H. BLANCO C.

RESUMEN

Se midieron las densidades a $25,000 \pm 0,006^\circ\text{C}$ de soluciones acuosas diluidas de los yoduros de bencil trimetil amonio y dimetil dibencil amonio, empleando un densímetro de flotación magnética. Se calcularon los volúmenes molares aparentes ϕ_v . Se obtuvieron volúmenes molares parciales a dilución infinita, extrapolando los valores de ϕ_v mediante la ecuación de Redlich y Meyer $\phi_v = \phi_v^\circ + S_v\sqrt{c} + b_v c$, sin el término $b_v c$.

El cambio progresivo de un grupo metilo por un grupo bencilo en el yoduro de tetrametil amonio produce un incremento en el volumen parcial molar a dilución infinita de 64,4 ml/mol para las sales estudiadas.

ABSTRACT

Densities at $25,000 \pm 0,006^\circ\text{C}$ were measured for dilute aqueous solutions of benzyltrimethyl and dibenzyl dimethyl ammonium iodides, using a magnetic float densimeter. Apparent molar volumes ϕ_v , were calculated. Partial molar volumes at infinite dilution, were obtained extrapolating ϕ_v values, by means of Redlich and Meyer's equation $\phi_v = \phi_v^\circ + S_v\sqrt{c} + b_v c$, without the $b_v c$ term.

The gradual change of a benzyl group for a methyl group in the tetramethyl ammonium iodide results in an increase of 64,4 ml/mol in the partial molar volume at infinite dilution.

* Sección de Físicoquímica, Departamento de Química, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Colombia.

INTRODUCCION

Recientemente se ha revivido el interés en las soluciones acuosas de sales de amonio cuatrenario asimétricas (1,2,3). Esto debido a la información que ellas pueden dar acerca de las interacciones de las cadenas de hidrocarburos con el agua. Los volúmenes molares parciales de electrolitos a dilución infinita (donde las interacciones ión-ion son de poca importancia) son apropiados para el estudio de las interacciones ión-solvente. Su determinación experimental es relativamente sencilla (4).

A dilución infinita, cuando la concentración del soluto tiende a cero, el volumen molar aparente y el volumen molar parcial son iguales esto es: $\phi_v^\circ = \bar{V}_2^\circ$. Para obtener valores confiables de ϕ_v° es necesario medir densidades de soluciones, o la diferencia de densidades entre soluciones y solvente puro, con bastante precisión.

La extrapolación de los volúmenes molares aparentes a dilución infinita se hace usualmente por medio de una de las tres ecuaciones siguientes (4): la de Masson, la de Redlich y Meyer y la de Owen Brinkley.

En este trabajo se dan valores para volúmenes molares aparentes en soluciones acuosas diluidas y para volúmenes parciales molares a dilución infinita para Me_3BzNI y $\text{Me}_2\text{Bz}_2\text{NI}$ a $25,000 \pm 0,006$ °C. Se hizo también una determinación para calibrar el método con el Me_4NI a la misma temperatura. Se escogieron los grupos bencilo y metilo debido a que el primero permite obtener información acerca de los hidrocarburos aromáticos y es supuestamente formador de estructura, mientras que el metilo ha sido clasificado como un disruptor de la estructura del agua (1, 5, 6, 7).

PARTE EXPERIMENTAL

Materiales

Se utilizó yoduro de tetrametil amonio de pureza mínima 99% (Merck R.A. para polarografía). Se sintetizaron el yoduro de trimetil bencil amonio y el yoduro de dimetil dibencil amonio. El procedimiento ha sido descrito en otro artículo (8). Se estableció la pureza de las sales por análisis del ión yoduro así: Me_3BzNI , $99,8 \pm 1,2\%$; $\text{Me}_2\text{Bz}_2\text{NI}$ $98,1 \pm 1,2\%$.

El agua se purificó de acuerdo a las recomendaciones de Bauer (9). Se empleó un densímetro operado magnéticamente, el que permitió

determinar las densidades con precisión en la quinta cifra decimal. El densímetro se purgó como mínimo dos veces con la solución cuya densidad se iba a medir. El sistema de control de temperatura permitió mantenerla en $25,000 \pm 0,006^\circ\text{C}$ (10, 11).

RESULTADOS Y DISCUSION

En la tabla No. 1 aparecen las medidas experimentales de las densidades. Para el $\text{Me}_2\text{Bz}_2\text{Ni}$ la concentración más alta fue 0,01817 mol/l, debido a la baja solubilidad del compuesto. Las concentraciones fueron corregidas teniendo en cuenta la pureza de las sales.

Los volúmenes molares aparentes se calcularon usando la ecuación:

$$\phi_V = \frac{1000 (d_0 - d)}{cd_0} + \frac{M_2}{d_0} \quad (1)$$

donde c es la concentración molar, d_0 y d son densidad del solvente y de la solución respectivamente. M_2 es el peso molecular del soluto.

La Tabla No. 1 contiene también las concentraciones y los volúmenes molares aparentes a $25,000 \pm 0,006^\circ\text{C}$ para las sales estudiadas. En la figura No. 1 se presenta la relación entre ϕ_V Vs \sqrt{c} . Se observa claramente que la incertidumbre experimental de ϕ_V aumenta a medida que la concentración disminuye. Este comportamiento había sido encontrado anteriormente por Frank y Smith (12), para el mismo rango de concentraciones de algunas sales simétricas.

La extrapolación gráfica de ϕ_V a concentración cero, no es adecuada en este caso debido al aumento de la incertidumbre experimental en la zona de las bajas concentraciones. Por esta razón se usó el método de Lowe y Rendall (13). Estos autores utilizan la ecuación de Redlich y Meyer:

$$\phi_V = \phi_V^\circ + S_V \sqrt{c} + b_V c \quad (2)$$

sin tener en cuenta el factor $b_V c$. Ellos consideran que, para concentraciones inferiores a 0,113 mol/l, la contribución del término $b_V c$ es menor o al menos comparable con la incertidumbre experimental. Lowe y Rendall aplican la ley límite a cada punto experimental y dan como resultado el promedio ponderado de los valores de ϕ_V° obtenidos. El factor de ponderación es el cuadrado de la concentración y el valor de S_V es de $1.868 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-3/2} \text{ l}^{1/2}$, recomendado por Millero (4, 14).

Tabla No. 1

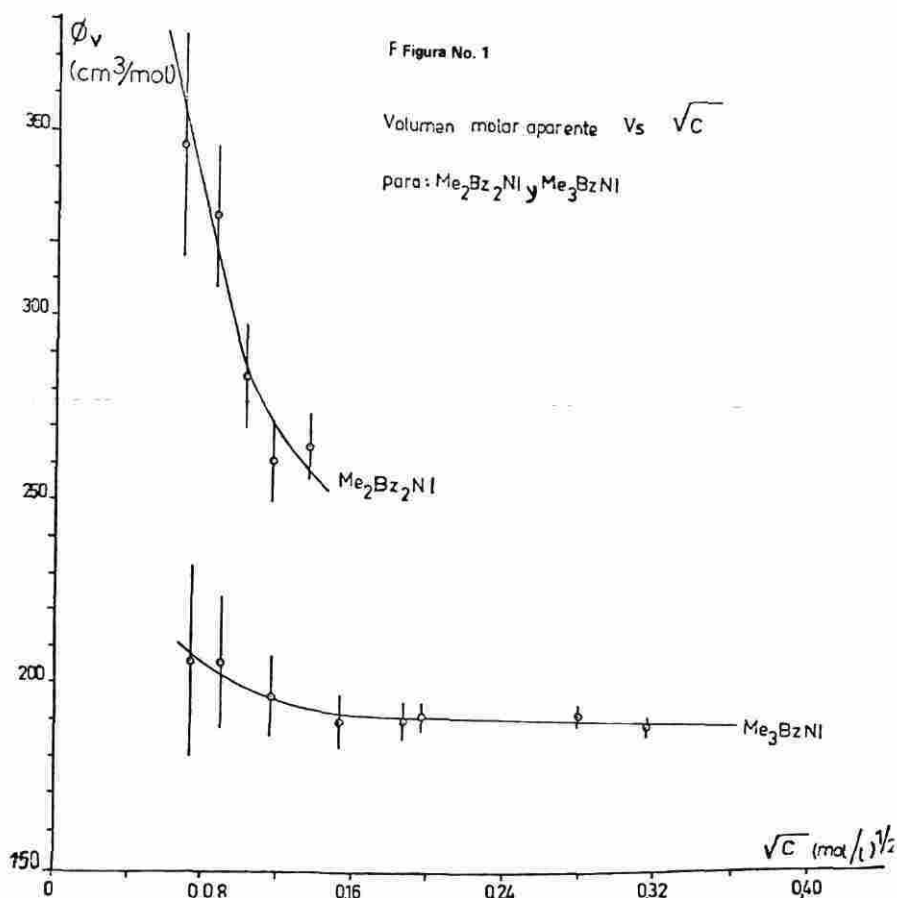
Sal	Concentración mol/l	Densidad g/cm ³	ϕ_v° cm ³ /mol
Me ₃ BzNI	0,1004	1,00595	189,3
	0,0784	1,00377	192,3
	0,0388	1,00040	192,0
	0,0351	1,00012	191,0
	0,0235	0,99913	190,3
	0,01339	0,99815	197,4
	0,00803	0,99765	206,2
	0,00538	0,99746	206,2
Me ₂ Bz ₂ NI	0,01817	0,99870	264,6
	0,01355	0,99834	260,6
	0,01045	0,99781	283,8
	0,00725	0,99727	327,3
	0,00444	0,99711	346,4

Densidades y Volúmenes molares aparentes a la concentración indicada para soluciones acuosas de Me₃BzNI y Me₂Bz₂NI a 25,000 ± 0,006°C

El método experimental y el de Cálculo se comprobaron usando soluciones de Me₄NI, para concentraciones entre 0,00427 y 0,0996 mol/l. El valor encontrado ϕ_v° fue 125,8 ± 3,6 ml/mol. Este coincide con el de Levien (15) de 125,75 ml/mol, Conway, Verrall y Desnoyers (16) de 125,8 ± 0,2 ml/mol, 126,0 ± 0,5 ml/mol de Lowe y Rendall (13) y de 126,5 ± 1,1 ml/mol encontrado por Blanco y Oviedo (17).

Los valores de ϕ_v° para Me₃BzNI y Me₂Bz₂NI fueron 190,2 ± 1,9 y 273 ± 22 ml/mol, respectivamente. La magnitud de la incertidumbre en el último valor se debe al rango de concentraciones, muy limitado por la baja solubilidad de la sal, que es necesario usar en este caso.

De acuerdo con los valores de ϕ_v° obtenidos se encuentra que al cambiar un grupo metilo por un grupo bencilo en el Me₄NI, ϕ_v° se incrementó en 64,4 ml/mol, al cambiar dos grupos, el incremento correspondiente es de 147 ml/mol.



Shiavo y Colaboradores (1), encontraron valores de ϕ_v para varias concentraciones del Me_3BzNI en solución acuosa. Usando el método de Lowe y Rendall para la menor concentración encontramos $\phi_v^{\circ} = 168,41$ ml/mol. El valor promedio (4) para ϕ_v° del Me_4NCl es de 107,2 ml/mol. Esto corresponde a un incremento de 61,2 ml/mol al cambiar un grupo metilo por un bencilo, resultado comparable al hallado en este trabajo.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen a Colciencias la financiación parcial de este trabajo.

REFERENCIAS

1. SHIAVO S., POLCARO A. y SCROSATI B., *Z. Phys. Chem.*, **90**, 70 (1974).
2. BLANCO L.H., GOMEZ A. y BERMUDEZ G., *Acta Sud Am. Quím.* 1.106. (1981).
3. BLANCO L.H., OVIEDO A. y VARGAS N., *ibid*, **3**, 29 (1983).
4. MILLERO F.J., "Water and Aqous Soluciones". Horne R.A. (Ed.), Wiley-Interscience, New York 1972. Cap. 13.
5. NEMETHY y SCHERAGA H.A., *J. Chem. Phys.*, **36**, 3401 (1962).
6. KAY R.L., y ESAUS D.F., *J. Phys. Chem.* **70**, 2325 (1966).
7. KAY R.L., *Ibid*, **70**, 2336 (1966)
8. PINZON J.A. y BLANCO L.H., *Rev. Colombiana Quím.*, **12**, 43 (1983)
9. BAUER N. "Physical Methods of Chemistry", Weissberger A. (Ed.). Vol. 1, Interscience Publischers, New York, 1945. Pág. 72.
10. PINZON J.A. y BLANCO L.H., *Rev. Colombiana Quím.* **12**, 31 (1983).
11. PINZON J.A., "Estudio de los volúmenes parciales molares de sales de amonio cuaternario en soluciones acuosas diluidas". Tesis de Magister Scientiae, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 1981.
12. FRANKS F. y SMITH H.T., *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 2586 (1967).
13. LOWE B.M. y RENDALL H.M., *Ibid*, **67**, 2318 (1971).
14. MILLERO F.J., *Chem. Revs.* **71**, 147 (1971).
15. LEVIEN B.J., *Aust. J. Chem.* **18**, 1161 (1965).
16. CONWAY B.E., VERRALL R.E., y DESNOYERS J.E., *Trans. Faraday Soc.* **62**, 2738 (1966).
17. BLANCO L.H., y OVIEDO A., *Acta Sud Am. Quím.* en prensa.