

OS POLIIODETOS – UM EXPERIMENTO EM CATENAÇÃO INORGÂNICA.

Gennaro J. Gama e Carlos A.L. Filgueiras

Departamento de Química – UFMG. 31270 – Belo Horizonte (MG)

Recebido em 04/08/88

ABSTRACT

An experiment dealing with the catenation of iodine is described in order to introduce undergraduate students to the topic of inorganic catenation, as well as to present and discuss a host of other concepts.

INTRODUÇÃO

A catenação inorgânica constitui um assunto de grande interesse atualmente. Os polímeros inorgânicos são uma importante área de pesquisa, tanto acadêmica quanto industrial¹. Os estudantes de graduação estão, em geral, familiarizados com polímeros orgânicos, ou até heteropolímeros tais como os polissiloxanos. Cremos ser desejável uma maior atenção a outros tipos de catenação. Para isto escolhemos os poliiodetos como um bom sistema em termos de facilidade de preparação e ilustração de uma série de propriedades e princípios químicos a serem ensinados em um laboratório de química inorgânica de um curso de graduação.

PARTE EXPERIMENTAL

Preparação dos poliiodetos:

Os poliiodetos de diversos cátions podem ser preparados de várias maneiras²⁻⁵. Apenas cátions grandes, tais como Cs⁺ e especialmente R₄N⁺, conseguem estabilizar os poliiodetos, sendo portanto os preferidos para atuar como contra-íons na preparação destes polihaleto. Preparamos os poliiodetos derivados do Me₄NI e do Et₄NI. O procedimento geral por nós utilizado foi o seguinte:

Dissolveram-se, em 10 ml de MeOH, 4,5 x 10⁻³ moles de R₄NI. A esta solução foi adicionada a quantidade estequiométrica de I₂ para se obter o poliiodeto desejado. Nos casos de Me₄NI₉ e do Et₄NI₇ tornou-se necessário o acréscimo de um pequeno excesso (8,0 x 10⁻⁴ moles) de I₂ objetivando impedir que estes fossem impurificados com seus congêneres mais leves. Para estas duas sínteses o solvente utilizado foi uma solução de ácido acético glacial em MeOH (1 : 4) a qual se mostrou eficiente na prevenção da perda de I₂,

que conduziria a uma mistura de compostos mais leves. Em todos os casos, se algum sólido se formava imediatamente quando da adição de iodo, adicionavam-se 10 ml do solvente para que tal sólido se dissolvesse. Após uma hora de agitação a solução era deixada evaporar à temperatura ambiente, na capela, precipitando os poliiodetos como cristais brilhantes. A Tabela I lista algumas de suas propriedades, bem como suas estruturas^{6,9}.

Métodos Físicos:

a) Condutividade molar:

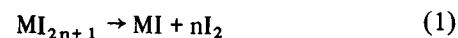
As medidas de condutividade molar foram feitas utilizando-se dois solventes diferentes, empregando um condutômetro Metrohm Herisau, modelo E527, a 25°C. Os resultados se apresentam na Tabela II.

b) Espectroscopia Eletrônica:

Os espectros eletrônicos foram obtidos no aparelho HP 8451A Diode Array Spectrophotometer. Este instrumento permite a obtenção da derivada primeira das curvas de absorção, o que confere uma melhor precisão à determinação de λ_{max} . Os resultados se apresentam na Tabela III. Utilizou-se uma cubeta de quartzo, com caminho ótico de 0,10 cm e a concentração de todas as soluções foi de 1,5 x 10⁻² M.

DISCUSSÃO

Os poliiodetos sólidos tendem a se dissociar espontaneamente de acordo com a equação (1):



A estabilidade pode ser aumentada se o tamanho de M for aumentado, por exemplo pelo uso de um cátion R₄N⁺. A razão para isto parece ser, em grande parte, a desordem que acompanha a formação dos poliiodetos de tetraalquilamônio sólidos, como pode ser visto³ pelos valores de ΔS°_f , ao passo que os valores de ΔH°_f se mostram relativamente pouco importantes.

Tabela I. Propriedades e estruturas dos poliidetos

Poliideto	cor	pf(°C)	Geometria ⁶
Me ₄ Ni ₃	carmim	120-121	aprox. linear
Me ₄ Ni ₅	verde-lustroso	126-127	simétrico, em forma de L, com ângulo de 95° sobre o I central.
Me ₄ Ni ₉	verde	109-110	7 átomos de I formam um T com uma unidade adicional de I ₂ ligada à base do T formando um ângulo de 87°.
Et ₄ Ni ₃	carmim	139-141	linear
Et ₄ Ni ₅	vermelho	88-90	semelhante ao Me ₄ Ni ₅ .
Et ₄ Ni ₇	preto	99-100	arranjo tridimensional contendo I ₃ ⁻ e I ₂ .

Os compostos Me₄Ni₇ e Et₄Ni₉ não puderam, até o presente, ser obtidos²⁻⁴. A razão disto parece ser, para o primeiro composto, principalmente uma função da variação de entropia envolvida no processo de obtenção enquanto que para o segundo composto, a razão se prende à variação da

entalpia. Topol⁴ indica que o componente principal de ΔG°_f para as reações do tipo $\text{Me}_4\text{Ni}_x + n\text{I}_2 \rightarrow \text{Me}_4\text{Ni}_{x+2n}$ é o valor de ΔS°_f . No entanto quando $x = 5$ e $n = 2$, o valor de ΔS°_f sofre uma diminuição brusca, conduzindo a uma diminuição da energia livre (em módulo). Em outras palavras, o cristal resultante seria razoavelmente ordenado, o que pode justificar a inexistência do Me₄Ni₇. No caso do eneaiodeto de tetraetilamônio, os estudos de Topol indicam que o valor de ΔS°_f é pouco importante no cálculo de ΔG°_f , o oposto ocorrendo com o valor de ΔH°_f . Wiebenga⁶, estudando a estrutura do ânion I₉⁻, concluiu que este pode ser imaginado como sendo constituído de uma unidade de I₃⁻ interagindo fortemente com três unidades I₂. Ora, a introdução de um cátion tão grande como o Et₄N⁺ numa rede contendo I₉⁻ alarga esta rede, afastando as unidades I₂ do triiodeto central e reduzindo a interação entre eles, desestabilizando a espécie. Isto é confirmado pelos parâmetros termodinâmicos obtidos por Topol. As estruturas dos diversos poliidetos são ilustradas na figura 1.

Alguns solventes, em especial a água, podem afetar drasticamente a estabilidade dos poliidetos. Em solventes não aquosos as suas constantes de estabilidade são muito aumentadas. Em soluções concentradas os poliidetos podem existir como a mesma unidade que constitui o sólido, ao passo que com o decréscimo da concentração eles se dissociam consideravelmente⁷ produzindo I₃⁻. Os dados da Tabela II mostram que a condutividades molares dos poliidetos são consistentes com aquelas mostradas por eletrólitos 1:1, como se vê para os monohalatos correspondentes. Os valores de condutância tendem a crescer com o número de átomos de iodo presentes em uma molécula de poliideto, especialmente em MeCN. Os poliidetos maiores têm mais unidades de I₂ que podem ser liberadas. Por outro lado o iodo pode interagir com um solvente qualquer que possua características básicas. Se considerarmos o número de doação de Gutmann (ND) como uma medida de basici-

Tabela II. Condutividade molar dos poliidetos

Poliideto ^a	Λ_M (S cm ² mol ⁻¹)	
	MeNO ₂	MeCN
	($\Lambda_S = 5.08 \times 10^{-6}$ S/cm)	($\Lambda_S = 2.16 \times 10^{-6}$ S/cm)
Me ₄ Ni ₃	64,8	95,1
Me ₄ Ni ₅	78,6	123,3
Me ₄ Ni ₉	81,1	154,0
Et ₄ Ni ₃	53,9	81,5
Et ₄ Ni ₅	78,0	87,6
Et ₄ Ni ₇	78,2	108,9
Me ₄ Ni	59,2	86,3
Et ₄ Ni	52,6	80,1

^a Concentração utilizada : $1,5 \times 10^{-2}$ M. Quando a concentração dos poliidetos está abaixo de 10^{-2} M ocorre uma pronunciada dissociação do composto⁷.

Tabela III. Dados de espectroscopia eletrônica para os poliidetos em Nitrometano

Poliideto	λ_{max} (nm)	ϵ (l x mol ⁻¹ cm ⁻¹)
Me ₄ Ni ₃	400	2533
Me ₄ Ni ₅	421	2600
Me ₄ Ni ₉	442	2733
Et ₄ Ni ₃	398	2533
Et ₄ Ni ₅	407	2533
Et ₄ Ni ₇	428	2600

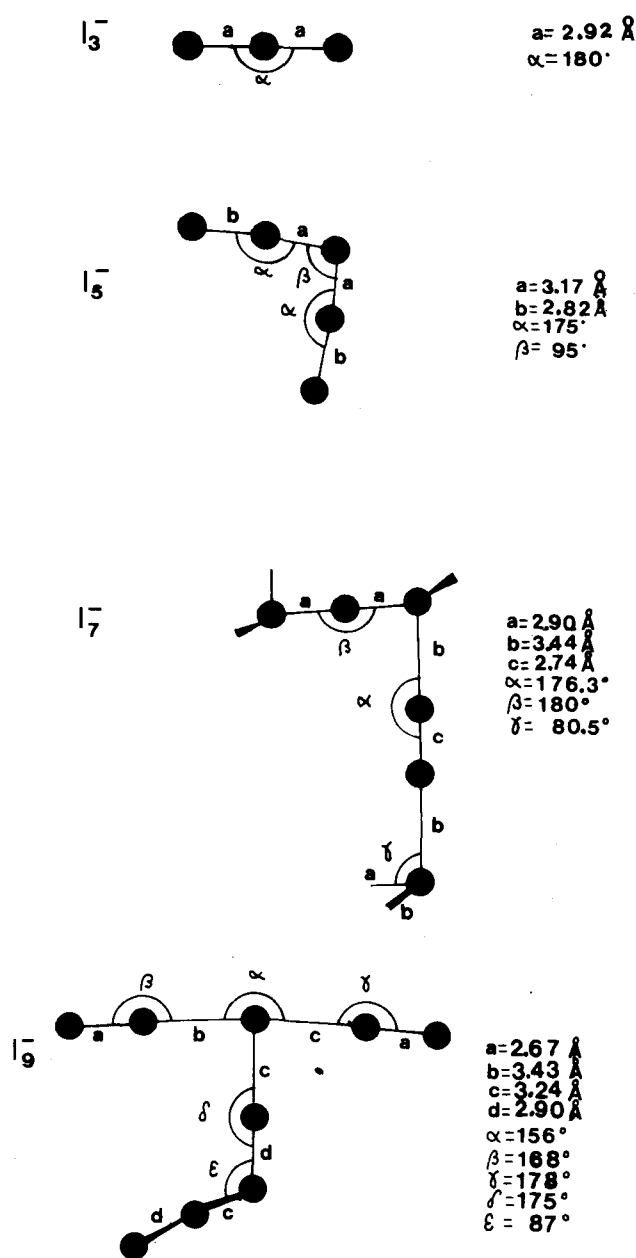


Figura 1. Estruturas dos poliiodetos⁶.

dade de um solvente⁸, temos que $ND_{MeCN} = 14,1$ e $ND_{MeNO_2} = 2,7$ (comparando com o $ND_{bz} = 0,1$ e $ND_{aq} = 18,0$), daí concluindo que parece haver uma considerável interação entre o poliiodeto e a MeCN e que esta interação deve ser mais intensa à medida que o tamanho do ânion aumenta.

A Tabela III mostra os dados obtidos da espectroscopia eletrônica utilizando como solvente o nitrometano. Os espectros em MeCN apresentaram bandas de absorção muito largas, possivelmente devidas à grande interação com o solvente, como citado acima. As absorptividades molares, apresentadas na mesma Tabela, são consistentes com transi-

ções devidas à transferência de carga, como é de se esperar para sistemas que contenham o triiodeto em solução⁵. Além disso, o valor de λ_{max} cresce com o aumento do número de átomos de I.

Para o triiodeto pode-se estabelecer um diagrama de OM, o qual ilustrará o esquema de absorções. O triiodeto livre é uma espécie linear, como pode ser previsto usando a Teoria de Repulsão entre Pares Eletrônicos na Camada de Valência (TRPECV). Podemos imaginar o I central usando apenas um orbital p_z , ou uma combinação deste com d_z^2 . Usaremos a primeira hipótese, por simplicidade. Da mesma maneira os I terminais podem ser vistos como se estivessem utilizando um orbital p_z puro ou algum híbrido sp^n . Novamente pode-se usar orbitais p_z puros. Usando apenas argumentos de simetria podemos derivar o diagrama de OM mostrado na figura 2, no qual os orbitais p_x e p_y irão contribuir para o grupo de orbitais moleculares com simetria π (que não aparecem no diagrama). Para uma discussão mais detalhada da aplicação da TOM aos poliiodetos, recomenda-se ao leitor consultar a referência 9.

É claro que, se levamos em conta qualquer contribuição do orbital s dos átomos terminais, os orbitais atômicos destes átomos ocupariam uma posição inferior no diagrama, devido à maior eletronegatividade dos orbitais s . O sistema π daria 3 pares de OM: $\pi_u; \pi_{gnl}; \pi_g^*$. A transição permitida de mais baixa energia é então $\sigma_{gnl} \rightarrow \sigma_u^*$, a qual corresponde à transferência de carga observada nos espectros de soluções contendo I_3^- . Os poliiodetos apresentam maiores dificuldades e existe uma controvérsia considerável no tocante aos modos de ligação nos poliiodetos. De modo breve podemos dizer que dois tratamentos principais têm sido utilizados: o tratamento eletrostático e o covalente. Enquanto o modelo eletrostático parece mais sedutor ao se lidar com os poliiodetos grandes, para os quais uma análise covalente se torna difícil, ele sofre a deficiência de considerar o triiodeto como resultante da interação eletrostática entre o iodo e o iodeto. Este tratamento conduziria a uma espécie assimétrica, inconsistente com todos os dados disponíveis. Por outro lado, se a TOM funciona muito bem para o triiodeto, o tratamento teórico de ligações covalentes em poliiodetos maiores é complicado e longe de ser considerado fácil. Somos, então, conduzidos à conclusão que ambos os tratamentos possuem vantagens, bem como desvantagens, uma vez que os compostos apresentam tanto um caráter covalente como eletrostático. O aluno é então levado à uma revisão destes tratamentos.

CONCLUSÃO

É nossa impressão que o estudo dos poliiodetos é um assunto multifacetado, apropriado para um curso de graduação em química inorgânica. Este assunto apresenta ao estudante um tópico relegado no ensino de graduação: a catenação inorgânica. O aluno também é conduzido à discussão de outros assuntos tais como ligação química (incluindo TOM), condutividades iônicas, espectroscopia

1 central

I_3^-

2 I terminais

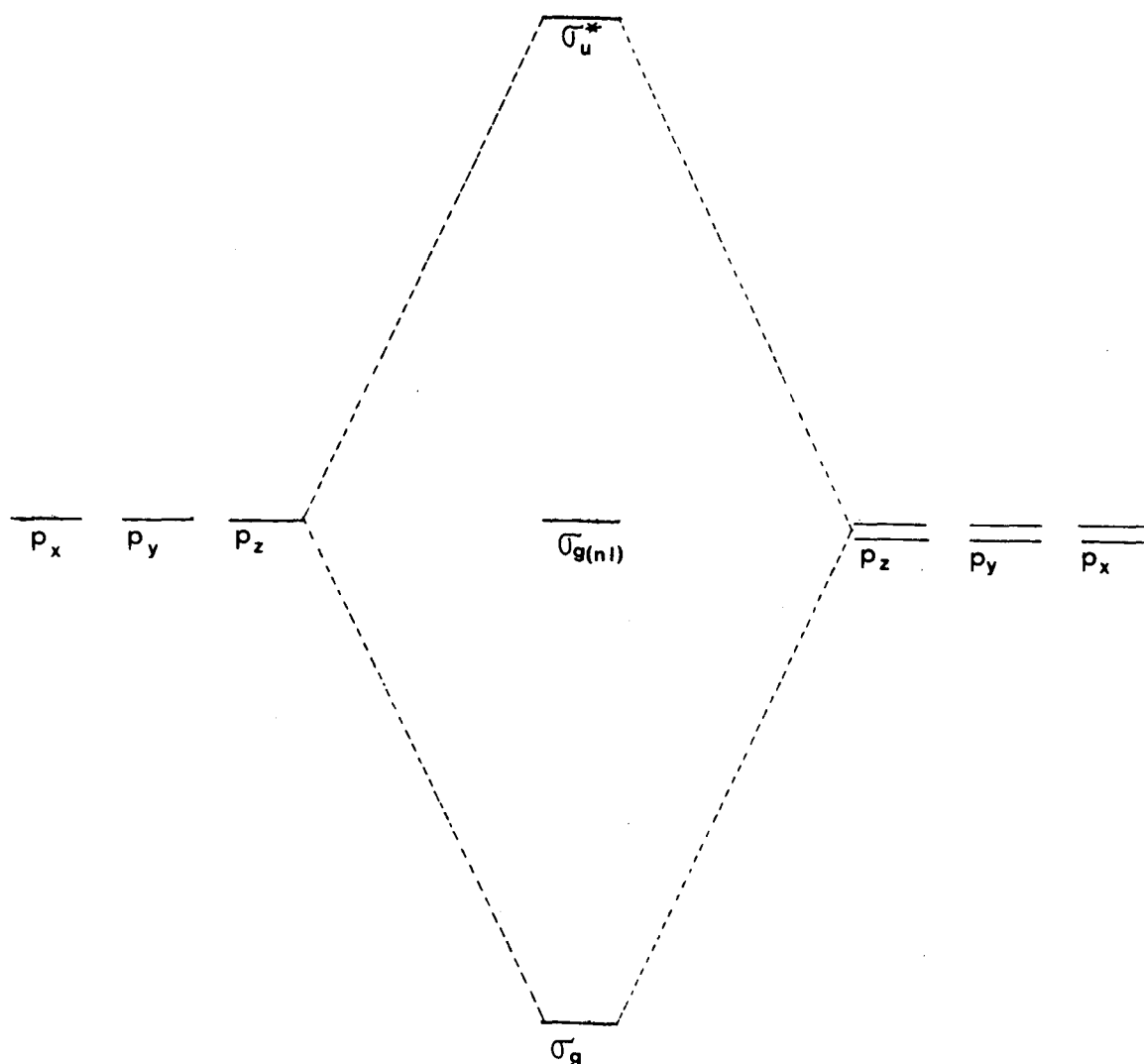


Figura 2. Diagrama de Orbitais Moleculares para o I_3^- .
Cada patamar representa um estado energético dos OM do I_3^- , e não apenas um único orbital.

eletrônica e simetria, interações ácido-base, energias de rede e eletronegatividades.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem o apoio financeiro concedido pelo CNPq.

REFERÊNCIAS

- ¹ Allcock, H.R.; *Chem. Eng. News*, (1985), 63, 22.
- ² Chattaway, F.D.; Hoyle, G.; *J. Chem. Soc.*, (1923), 123, 654.
- ³ Popov, A.I.; "Polyhalogen Complex Ions", in Gutmann, V. ed., "Halogen Chemistry", Academic Press, London, vol. 1, pp. 225-264 (1967).
- ⁴ Topol, L.E.; *Inorg. Chem.*, (1971), 10, 736.
- ⁵ Downs, A.J.; Adams, C.J.; "Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine", in J.C. Bailar, Jr.; Emeléus, H.J.; Nyholm,

- R.; and Trotman-Dickenson, A.F.; eds., "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, Oxford, vol. 2, cap. 26 (1973).
- ⁶ Wiebenga, E.H.; Havinga, E.E.; Boswijk, K.H.; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.* (1961), 3, 133.
- ⁷ Popov, A.I.; Rygg, R.H.; Skelly, N.E.; *J. Am. Chem. Soc.*, (1956), 78, 5740.
- ⁸ Huheey, J.E.; "Inorganic Chemistry – Principles of Structure and Reactivity", 3rd ed., Harper & Row, N. York, pp. 340-341 (1983).
- ⁹ Havinga, E.E.; Wiebenga, E.H.; *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, (1959), 78, 724.

EDUCAÇÃO

ANÁLISE DE ALDEÍDOS EM BEBIDAS ALCOÓLICAS: UM EXPERIMENTO DE CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA PARA CURSOS DE GRADUAÇÃO

Jailson Bittencourt de Andrade^a e Ruiess Van Fossen Bravo^b

^a Instituto de Química da Universidade Federal da Bahia. Campus Universitário de Ondina – Ondina; 40210 – Salvador (BA)

^b Departamento de Química da Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rua Marquês de São Vicente, 225; Gávea; 22453 – Rio de Janeiro (RJ)

Recebido em 15/09/88

ABSTRACT

In this paper, we described a simple quantitative experiment using HPLC to determine formaldehyde and acetaldehyde in sugar cane brandy. The procedure involves the reaction of an aliquot of beverage with 2,4-dinitrophenylhydrazine, retention of the hydrazones formed on reverse phase microcolumns, and their elution with acetonitrile. The separation and quantitative determination of the hydrazones are performed by reverse phase HPLC using CH₃CN : H₂O (43:57 v/v) as the mobile phase at 1.2 mL/min and absorbance detection at 365 nm.

INTRODUÇÃO

A aguardente (cachaça), uma bebida muito popular no Brasil, é obtida através da destilação do suco de cana de açúcar fermentado. Durante o processo de fermentação alcoólica, são formados aldeídos, ácidos e ésteres como produtos secundários. Estes, embora presentes em quantidades mínimas, são importantes na determinação da qualidade do produto final¹.

Aldeídos, como o formaldeído e o acetaldeído, também podem estar presentes, naturalmente, em nível de ppm, em outros alimentos. Na última década o formaldeído tem recebido grande atenção devido às suas propriedades carcinogênicas e vários métodos têm sido utilizados para determiná-lo em nível de ppm. Entre outros, destacam-se a

espectrofotometria, cromatografia em fase gasosa e cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE)². O acetaldeído também pode ser determinado pelos mesmos métodos.

Nesse trabalho, descrevemos um experimento simples e quantitativo utilizando CLAE para determinar formaldeído e acetaldeído em aguardentes. O procedimento, o qual necessita de uma manipulação mínima da amostra, é simples, rápido e exato⁴. Deste modo, é bastante apropriado para a utilização em laboratórios de ensino.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Materiais

Todos os solventes orgânicos utilizados foram adquiridos no Grupo Química, R.J., e destilados, antes do uso, em presença de 2,4-dinitrofenilidrazina.

A solução estoque de 2,4-dinitrofenilidrazina foi preparada dissolvendo-se 0,625 g do reagente em 4 mL de ácido clorídrico concentrado. Foi utilizada água desionizada para completar o volume a 250 mL. A solução foi filtrada 12 horas após a sua preparação.

As hidrazonas utilizadas na calibração foram precipitadas utilizando o procedimento usual³ e dissolvidas em acetonitrila. As concentrações de hidrazonas de formaldeído e acetaldeído na solução padrão foram, respectivamente, 2,0 ppm e 4,27 ppm.

A microcoluna utilizada na pré-separação das amostras foi SEP PAK C18, 1,0 cm x 10 mm i.d. (Waters Associates).