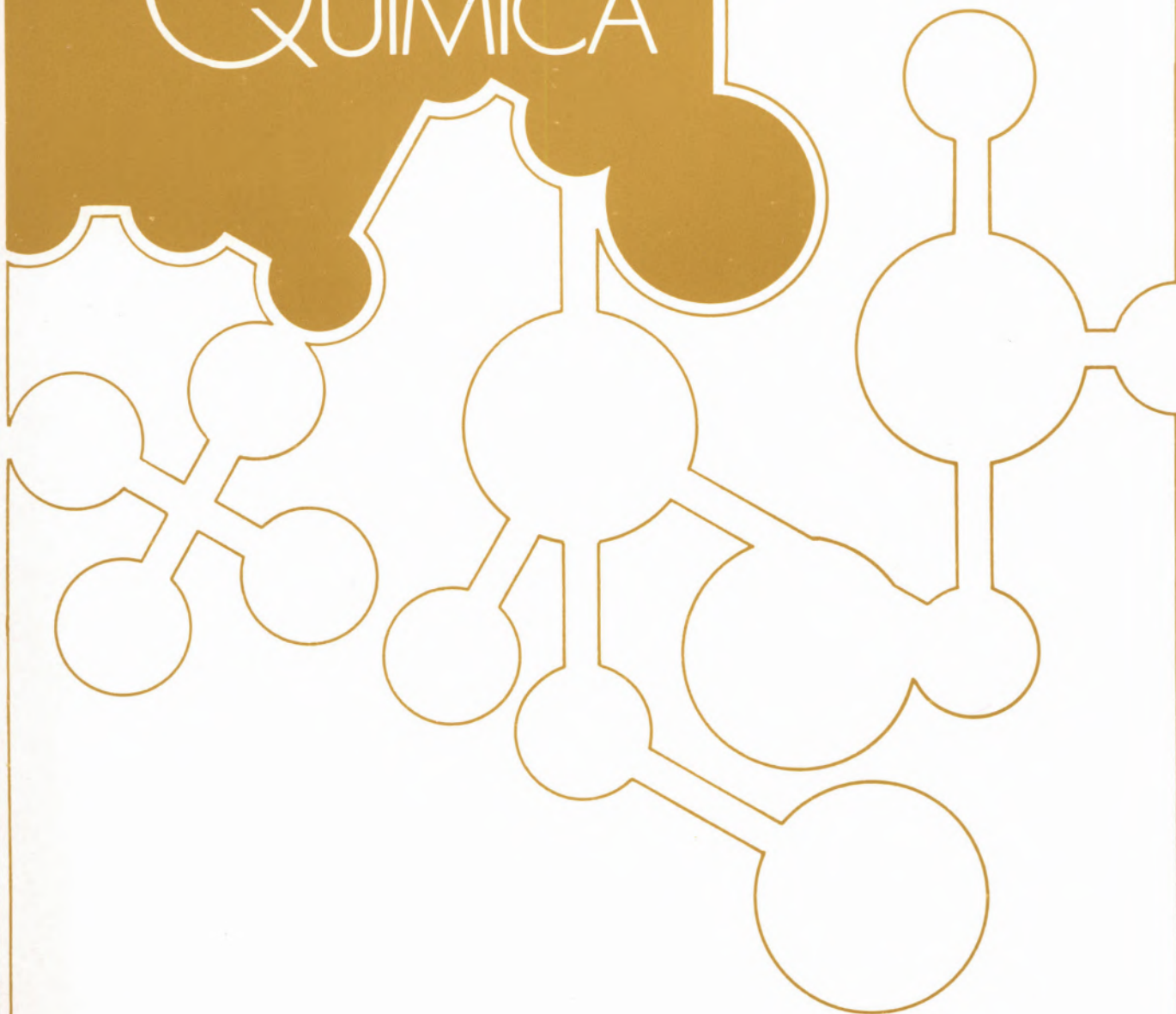


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 21 (2) 53 — 112 (1979)
ISSN 0035-0419



O arranjo gráfico da publicidade será da responsabilidade dos anunciantes.

Preços:

Capa e contracapa.....	20 000\$00
Uma página.....	10 000\$00
1/2 »	5 000\$00
1/4 »	2 500\$00

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva.
Subsidiada pelo
INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

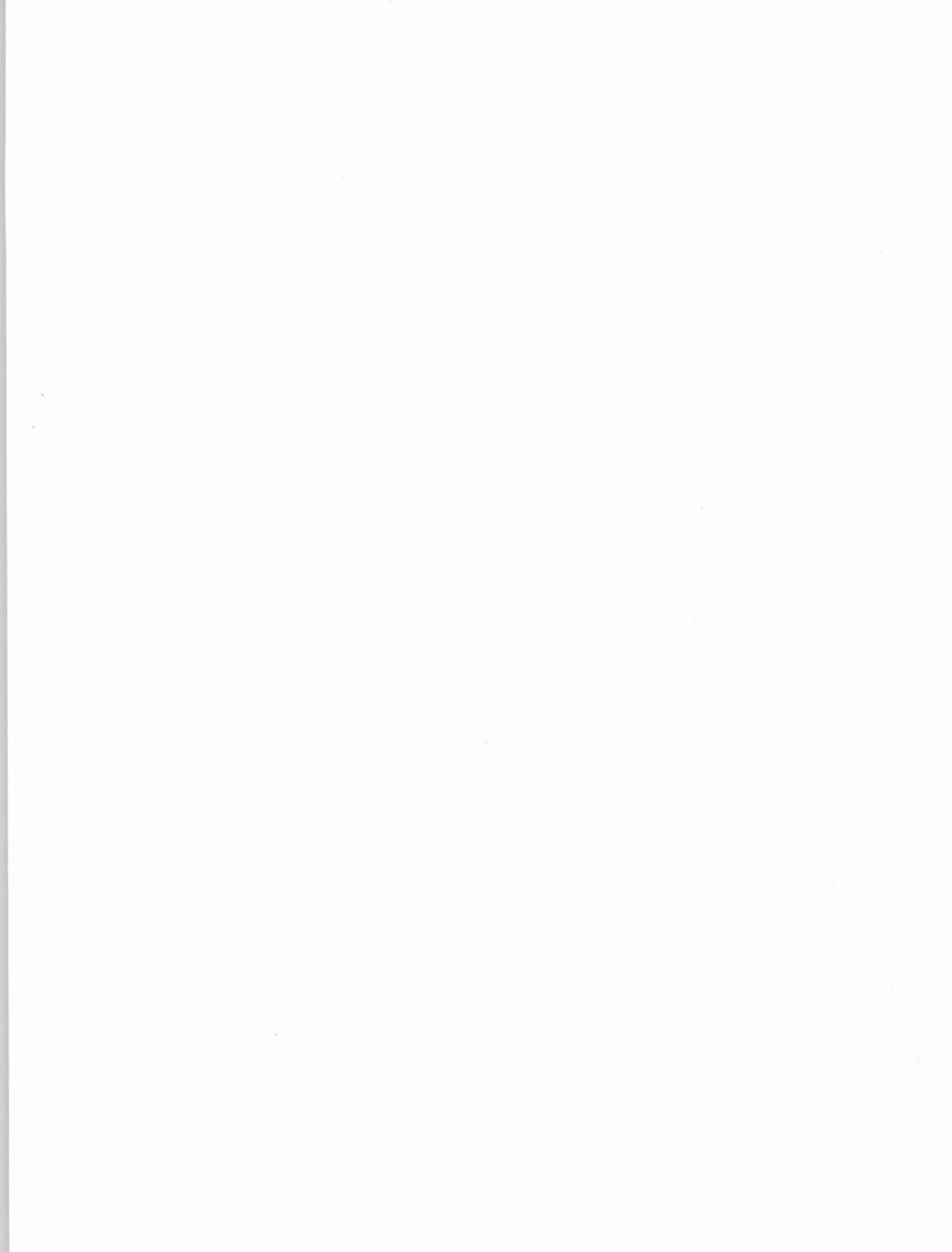
Director	A. HERCULANO DE CARVALHO
Editor	C. M. PULIDO
Editores adjuntos	LUÍS FILIPE VILAS-BOAS MÁGDA ROMERO
Secretária de redacção	MARIA LUSA BARREIRA
Comissão redactorial/	LUIS ALCÁ CER ALBERTO AMARAL J. M. PEIXOTO CABRAL JOÃO OLIVEIRA CABRAL JORGE C. G. CALADO R. A. GUEDES DE CARVALHO FERNANDA MADALENA A. COSTA A. ROMÃO DIAS JOSÉ TEIXEIRA DIAS SEBASTIÃO J. FORMOSINHO BERNARDO HEROLD JOSÉ SIMÕES REDINHA JOAQUIM J. B. ROMERO MANUEL ALVES DA SILVA J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA M. A. V. RIBEIRO DA SILVA CÉSAR A. N. VIANA ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração
Fotocomp. montagem e fotolitos
Impressão e acabamento
Capa

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráficas, SCARL,
Rua da Saudade, 6-A, Tel. 86 92 49 — 1100 Lisboa
Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral. Número avulso: 150\$00. Assinatura (quatro números): Portugal, Brasil e Espanha: 500\$00
outros países: U.S. \$18.00



índice

J. SIMÕES REDINHA M. LUÍSA P. LEITÃO	53	ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE MONOSSACARÍDEOS. ESTUDO DO VOLUME MOLAL APARENTE
M. LURDES SADLER SIMÕES M. CÂNDIDA T. ABREU VAZ J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA	61	SELECTION OF ANALYTICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF NITRATE AND NITRITE IN VEGETABLES
R. CELA TORRIJOS J. A. PÉREZ-BUSTAMANTE	70	DETERMINACION DE TRAZAS METALICAS CONTAMINANTES EN ADITIVOS ALIMENTARIOS. III — DETERMINACION DE CADMIO EN CARBOXIMETILCELULOSA SODICA
A. M. S. C. AMARAL	76	CNDO CALCULATIONS FOR SUBSTITUTED PYRIDINES
J. A. N. F. GOMES R. B. MALLION	82	A QUASI-TOPOLOGICAL METHOD FOR THE CALCULATION OF RELATIVE «RING-CURRENT» INTENSITIES IN POLYCYCLIC, CONJUGATED HYDROCARBONS
A. J. L. POMBEIRO	90	A QUALITATIVE π — MOLECULAR ORBITAL RATIONALE FOR HEXACOORDINATED DINITROGEN-AND ISONITRILE-DERIVED COMPLEXES WITH METAL-NITROGEN AND METAL-CARBON MULTIPLE BONDS
ARISTIDES HALL M. C. R. HENRIQUES GODINHO	104	DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO E ALUMÍNIO EM BANHOS DE ANODIZAÇÃO
	112	ROBERT BURNS WOODWARD



ESTRUTURA DAS SOLUÇÕES AQUOSAS DE MONOSSACARÍDEOS. ESTUDO DO VOLUME MOLAL APARENTE

Foi determinado o volume aparente de algumas aldoses (arabinose, xilose, glicose, galactose e manose) e de alguns poliálcoois (xilitol, sorbitol e manitol) em solução aquosa às temperaturas de 10, 118 e 26, 104°C.

O volume molal aparente a diluição infinita foi considerado como sendo a soma do volume intrínseco da molécula do soluto e dum termo correspondente às interações soluto-solvente. O volume intrínseco do soluto foi considerado como sendo aproximadamente igual ao volume molar do composto puro no estado sólido.

Os resultados indicam que o carácter hidrofílico das interações soluto-solvente predomina sobre o carácter hidrofóbico e que é dependente da estereoquímica da molécula do soluto.

Verifica-se que de uma maneira geral o volume molal aumenta com a concentração, comportamento que foi interpretado em termos de interacção soluto-soluto.

1 — INTRODUÇÃO

A hidratação de iões em solução é um fenómeno bem conhecido nos seus aspectos gerais, sendo as forças de interacção soluto-solvente suficientemente fortes para poderem ser reveladas através dos diferentes métodos usados no estudo das soluções aquosas de electrólitos.

Também se pode considerar como tendo aceitação geral a interpretação dada para a acção das moléculas apolares sobre a estrutura da água. As moléculas do soluto produzem um incremento de ligações de hidrogénio entre moléculas de água da sua vizinhança, sendo este efeito revelado, com certa nitidez, nos resultados experimentais.

Maiores dificuldades surgem no estudo da hidratação de solutos cujas moléculas contenham grupos hidrofílicos e hidrofóbicos. Realmente, as características de hidratação hidrofílica e hidrofóbica contrapõem-se e, quando são da mesma ordem de grandeza, o efeito total é muito pequeno e, por conseguinte, difícil de detectar e de interpretar. Por esta razão, as soluções destes compostos têm atraído pouco os investigadores. Todavia, o seu estudo reveste-se de muito interesse quer pela contribuição que dão para o conhecimento das interações soluto-solvente em geral, quer pela contribuição que podem dar para o esclarecimento da estrutura do próprio solvente.

No presente trabalho apresentamos os resultados dum estudo sobre as soluções de monossacarídeos feito com base nos volumes molares parciais e nas variações desta propriedade com a concentração e com a temperatura.

Os hidratos de carbono constituem um grupo de compostos hidrofílicos com possibilidades de fornecerem dados pormenorizados sobre a hidratação, em virtude de possuírem vários grupos hidrofílicos, ocupando posições estereais diferentes. Existem alguns dados relativos às soluções destes compostos, no entanto, as conclusões deles extraídas estão longe de se poderem considerar como satisfatórias para o conhecimento, ainda que dos aspectos básicos, da estrutura destas soluções [1-7].

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Determinaram-se os volumes molares de três aldohexoses (glicose, manose e galactose), de duas aldo-

pentoses (arabinose e xilose), de dois poliálcoois com seis grupos hidroxílicos (sorbitol e manitol) e de um poliálcool com cinco grupos hidroxílicos (xilitol). Todos estes compostos foram adquiridos da firma B.D.H. e o seu grau de pureza corresponde aos da melhor qualidade dos comercializados por esta firma. Glicose, sorbitol e xilitol foram cristalizados de etanol-água, arabinose de metanol-água e todos os demais foram utilizados sem qualquer purificação prévia. Os compostos foram secos em vácuo a 80°C durante cerca de 24 horas e mantidos num excicador até serem utilizados.

A água usada na preparação das soluções foi obtida por bidestilação em aparelho de quartzo. Todas as soluções foram feitas por pesagem.

As medidas de densidade foram realizadas com um densímetro digital Paar modelo DMA 60 associado a uma célula modelo DMA 601. Esta aparelhagem permite fazer medidas com a aproximação da ordem de grandeza de 10^{-6}g cm^{-3} .

A célula de medida foi termostatada por circulação de água à temperatura pretendida. A temperatura na célula foi avaliada por intermédio dum termopar de cobre-constantan com três junções, servindo de

referência térmica o gelo fundente. A força electromotriz do termopar foi medida por intermédio dum potenciómetro de precisão com sensibilidade ao microvolt. As variações de temperatura observadas na célula foram de $\pm 8 \times 10^{-3} \text{°C}$. As experiências foram realizadas às temperaturas de 10,118 e 26,104°C.

As medidas de densidade foram feitas decorrido o tempo suficiente para se estabelecer o equilíbrio de mutarrotação (2 a 8 horas conforme o composto). A fim de evitar a libertação de bolhas gasosas dentro da célula, a água antes de ser usada na preparação das soluções para as experiências a 26,104°C, foi fervida e conservada num frasco tapado com uma rolha de borracha, mantido num banho termostatado a uma temperatura sensivelmente igual à das experiências a realizar.

3 — RESULTADOS

A partir dos valores obtidos para a densidade calculou-se o volume molal aparente através da seguinte equação:

$$\phi_v = \frac{1000(d_0 - d)}{mdd_0} + \frac{M}{d} \quad (1)$$

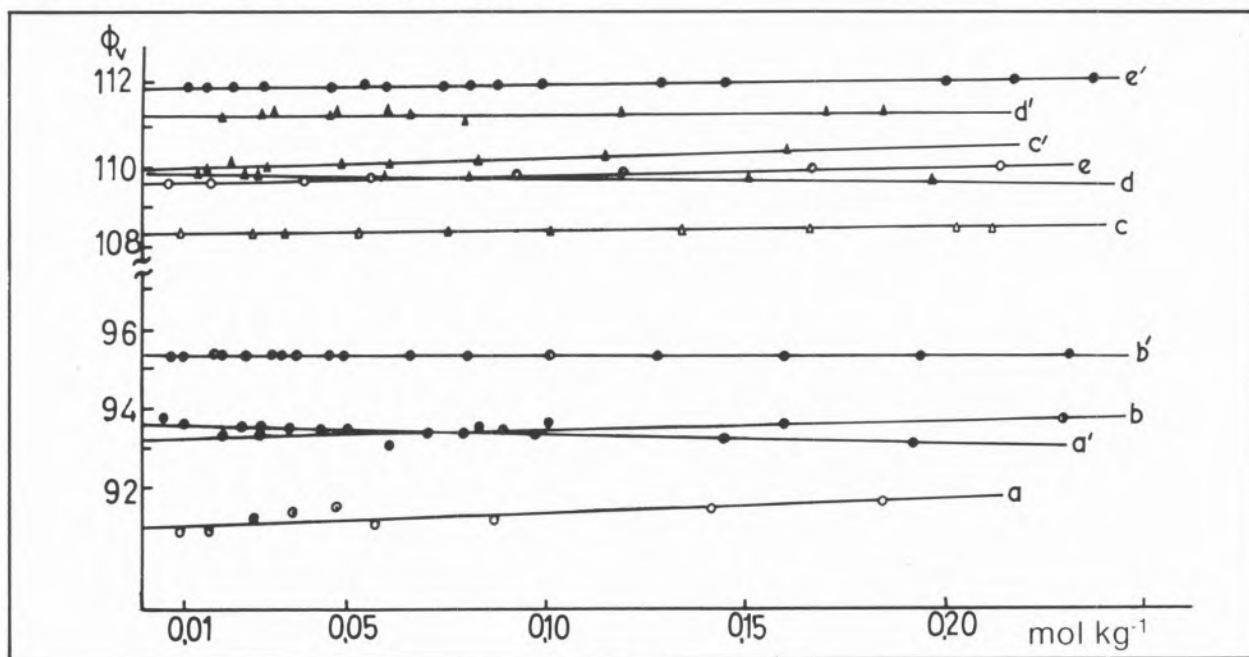


Fig. 1

Volume molar aparente das aldoses em função da concentração

- | | |
|-----------------------|------------------------|
| a) arabinose 10,118°C | a') arabinose 26,104°C |
| b) xilose 10,118°C | b') xilose 26,104°C |
| c) galactose 10,118°C | c') galactose 26,104°C |
| d) manose 10,118°C | d') manose 26,104°C |
| e) glicose 10,118°C | e') glicose 26,104°C |

sendo d_0 a densidade da água à temperatura da experiência e M o peso molecular do soluto.

Nas figs. 1 e 2 estão representados os valores de ϕ_v em função da concentração.

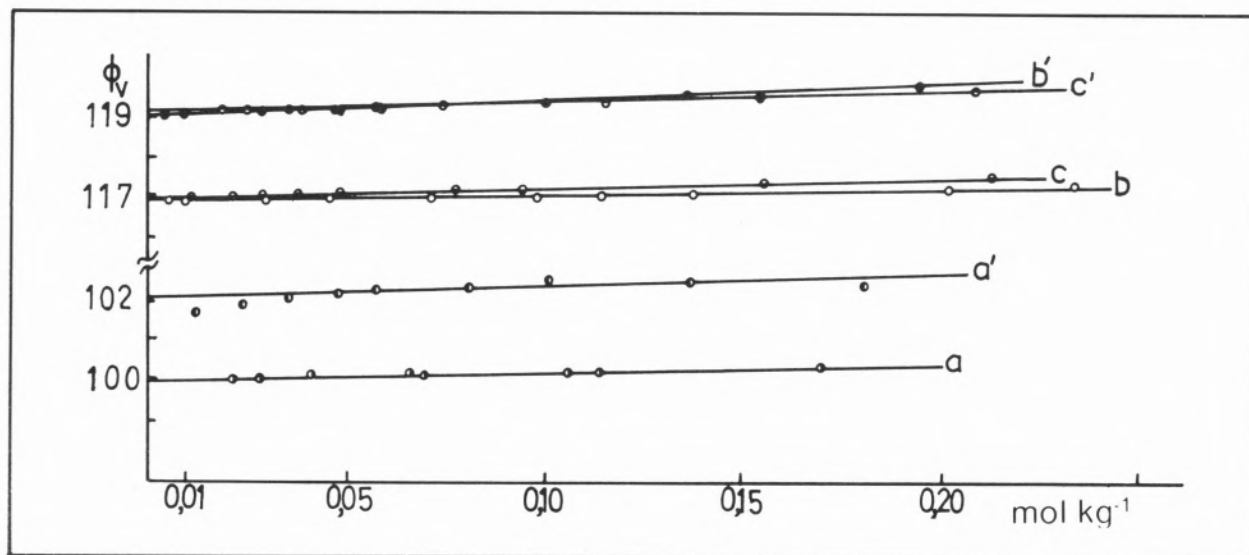


Fig. 2

Volume molar aparente dos poliólcoois em função da concentração

- a) xilitol 10,118°C a') xilitol 26,104°C
 b) sorbitol 10,118°C b') sorbitol 26,104°C
 c) manitol 10,118°C c') manitol 26,104°C

Como se pode verificar através dos resultados experimentais, para todos os monossacarídeos considerados neste estudo, ϕ_v varia linearmente com a concentração o que pode ser traduzido pela equação seguinte:

$$\phi_v = \phi_v^0 + B_v m \quad (2)$$

ϕ_v^0 é o valor limite do volume molar aparente e é igual ao volume molar parcial do soluto a diluição infinita (\bar{V}_2^0).

Os valores de ϕ_v^0 e de B_v para as duas temperaturas consideradas figuram no Quadro I.

Quadro I

Valores de ϕ_v^0 , B_v , V_M e V_w para vários monossacarídeos

Composto	t = 10,118°C $d_0 = 0,999689^{a)}$		t = 26,104°C $d_0 = 0,996756^{a)}$		$V_M(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$V_w(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$
	$\phi_v^0(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$B_v(\text{cm}^3\text{mol}^{-2})$	$\phi_v^0(\text{cm}^3\text{mol}^{-1})$	$B_v(\text{cm}^3\text{mol}^{-2})$		
Arabinose L	91,2 ± 0,1	2,06	93,52 ± 0,04	-0,38	92,3 ^{b)}	73,5
Xilose D	93,4 ± 0,1	2,26	95,39 ± 0,01	0,46	(α)99,38 ^{c)}	»
Glicose D	109,58 ± 0,02	2,15	111,85 ± 0,01	1,60	(α)115,0 ^{d)} (β)117,37 ^{e)}	88,35
Manose D	109,73 ± 0,03	-0,24	111,34 ± 0,08	-0,27	(α)111,3 ^{f)}	»
Galactose D	108,42 ± 0,02	0,45	109,93 ± 0,03	2,93	(β)113,9 ^{g)}	»
Xilitol	99,96 ± 0,03	1,90	102,11 ± 0,07	0,41	100,46 ^{h)}	81,24
Sorbitol	116,86 ± 0,04	2,15	119,05 ± 0,02	2,70	118,35 ^{h)}	96,12
Manitol	116,98 ± 0,01	2,43	119,16 ± 0,01	1,34	122,35 ⁱ⁾	»

a) ref. [8]; b) ref. [9]; c) ref. [10]; d) ref. [11]; e) ref. [12]; f) ref. [13]; g) ref. [14]; h) ref. [15]; i) ref. [16]

A partir da equação (1) tira-se que a uma variação de densidade δd corresponde uma variação de volume $\delta\phi_v$, dado pela expressão:

$$\delta\phi_v = \frac{10^3}{m} \delta d$$

O erro que afecta a densidade, proveniente dos desvios do oscilador da célula e da expansão térmica da água, é estimado em $5 \times 10^{-6} \text{g cm}^{-3}$ para uma variação de temperatura da ordem de $0,01^\circ\text{C}$. Portanto, o erro que afecta o volume na gama de concentrações estudada e para uma variação de temperatura de $8 \times 10^{-3}^\circ\text{C}$ é inferior a $0,2 \text{ cm}^3$ para as soluções mais diluídas ($0,02 \text{ m}$) e a $0,02 \text{ cm}^3$ para as mais concentradas ($0,2 \text{ m}$).

4 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O valor limite do volume molal aparente é uma propriedade sensível às interacções entre o soluto e o solvente e, por isso, largamente utilizado no estudo das soluções.

Os trabalhos sobre hidratos de carbono em que o estudo foi feito com base nas propriedades volumétricas das soluções consistiram em fazer a comparação dos valores de ϕ_v^0 obtidos para os diferentes compostos [2,7] ou em procurar a simulação dos resultados experimentais por meio de uma equação adequada [5]. Nenhum destes métodos conduz a conclusões satisfatórias.

Através do primeiro tipo de análise não é fácil tirar conclusões, pois, para que as diferenças de ϕ_v^0 traduzam as diferenças de interacção soluto-solvente, é necessário admitir que o volume das moléculas de todas as hexoses ou de todas as pentoses seja o mesmo, o que poderá não ser verdade, como veremos mais adiante. F. SHAHIDI *e col.* [5] num trabalho sobre a hidratação de mono, di e trissacarídeos chegaram à conclusão de que era possível reproduzir os valores experimentais de ϕ_v^0 dos compostos por eles estudados através da seguinte equação:

$$\phi_v^0 = \frac{4}{3} \pi N (r + \Delta)^3 - n\sigma \quad (3)$$

sendo: r , o raio de van der Waals da molécula; Δ , o acréscimo do raio para traduzir a dimensão da cavidade aberta no solvente pela molécula do soluto; n , o número de ligações de hidrogénio por molécula de

soluto; σ , o decréscimo de volume produzido por mole de ligações de hidrogénio formadas; N , o número de Avogadro.

Os valores atribuídos aos parâmetros para reproduzir os valores de ϕ_v^0 dos hidratos de carbono, considerados por aqueles autores foram $\Delta = 0,57 \text{ \AA}$, $\sigma = 5,9 \text{ cm}^3$, n igual ao número de grupos hidroxílicos na molécula do soluto. O valor atribuído a Δ é da ordem de grandeza do adoptado em equações deste tipo [17,18] enquanto que o valor de σ é bastante mais elevado do que o deduzido por outros autores [17].

A conclusão que pode ser tirada da simulação de resultados através duma equação como a equação (3) é que a hidratação dos hidratos de carbono é acentuada e específica dos grupos hidroxílicos. No entanto, esta equação não pode servir de base segura a uma análise de hidratação de moléculas como as dos hidratos de carbono, pois, que para além de traduzir a dimensão por um raio quando a molécula não é esférica, requer ainda a atribuição de valores a parâmetros sem confirmação experimental. Além disso, não tem em linha de conta as eventuais diferenças devidas à conformação molecular.

O volume molal aparente a diluição infinita pode considerar-se como sendo a soma de duas parcelas,

$$\phi_v^0 = \bar{V}_i^0 + \Delta \bar{V}^0 \quad (4)$$

\bar{V}_i^0 é o volume ocupado pela molécula do soluto e $\Delta \bar{V}^0$ é a variação de volume produzida pelas modificações estruturais resultantes da presença do soluto. A última parcela de (4) é a que reflecte as interacções existentes entre as moléculas do soluto e as do solvente e pode ser positiva ou negativa conforme os valores relativos dos vários factores que para ela contribuem.

Não é possível determinar o volume intrínseco nem fazer o seu cálculo rigoroso. Realmente o volume intrínseco não é igual ao volume de van der Waals, calculado pelos incrementos atómicos, porque em moléculas como as dos hidratos de carbono, os espaços compreendidos entre os grupos atómicos localizados na superfície da molécula, os quais são inacessíveis ao solvente (espaços vazios ou mortos), representam uma fracção importante do volume molar [19].

Poderá também não ser inteiramente correcto tomar para volume intrínseco o volume molar do so-

luto puro como por vezes tem sido considerado para alguns solutos [20]. Efectivamente o espaço vazio entre as moléculas no sólido é, em princípio, maior do que o que existirá em solução dado o facto de as moléculas do soluto serem de maiores dimensões do que as do solvente. É assim, de crer que o volume intrínseco esteja compreendido entre o volume de van der Waals e o volume molar do sólido.

Os volumes molares dos compostos puros, V_M , e os volumes de van der Waals, V_w , calculados pelos incrementos atómicos de BONDI [21,22], são apresentados no Quadro I. Não encontramos publicados valores de V_M para a manose.

De notar que os volumes molares são diferentes entre açúcares com o mesmo peso molecular e até entre formas anoméricas do mesmo açúcar. Embora o facto dos volumes dos monossacarídeos, com o mesmo peso molecular, serem diferentes na fase sólida, não nos possa habilitar a afirmar que o mesmo suceda com os volumes intrínsecos em solução, contudo é de admitir que isso se verifique. Portanto, a comparação dos ϕ_v^0 de monossacarídeos, ainda que do mesmo tipo, pode não indicar correctamente o efeito das interacções soluto-solvente.

Se tomarmos para valores de \bar{V}_i^0 os volumes de van der Waals virão, para todos os compostos estudados, valores de $\Delta\bar{V}^0$ demasiado elevados e, portanto, sem significado.

Tomando para \bar{V}_i^0 os volumes molares dos compostos vem, para 10,118°C, $\Delta\bar{V}^0$ negativo para todos. O aumento de temperatura produz um aumento de $\Delta\bar{V}^0$ passando alguns a ter valores positivos a 26,104°C.

No Quadro II encontram-se os valores calculados para $\Delta\bar{V}^0$ a 10,118 e 26,104°C e os coeficientes de temperatura desta propriedade.

O volume molar considerado para a glicose e galactose no cálculo de $\Delta\bar{V}^0$ resultou da média dos valores correspondentes às formas α e β considerando como percentagens destas formas as existentes em solução em equilíbrio de mutarrotação, as quais são apresentadas no Quadro II.

Bondi calculou o decréscimo de volume produzido por uma ligação de hidrogénio, para o qual encontrou 1,08 cm³mol⁻¹, valor que tem sido usado por alguns autores em estudos de hidratação de álcoois e dióis [18].

Admitindo que cada grupo OH nos hidratos de carbono se liga a uma só molécula de água e tomando

Quadro II

Valor de $\Delta\bar{V}^0$ das soluções de monossacarídeos e sua variação com a temperatura

Composto		$\Delta\bar{V}^0$	$\Delta\bar{V}^0$	$\frac{\Delta(\Delta\bar{V}^0)}{\Delta T}$
		(t=10,118°C) (cm ³ mol ⁻¹)	(t=26,104°C) (cm ³ mol ⁻¹)	(cm ³ mol ⁻¹ grau ⁻¹)
Arabinose	L	-1,1	1,2	0,15
Xilose	D	-6,0	-4,0	0,13
Glicose	D	-6,9	-4,4	0,14
Galactose	D	-4,8	-3,3	0,10
Xilitol	D	-0,5	1,7	0,13
Sorbitol	D	-1,5	0,7	0,14
Manitol	D	-5,4	-3,2	0,14

para variação de volume devido à ligação, o valor calculado por Bondi, $\Delta\bar{V}^0$ seria -5,4 cm³ para as hexoses e -4,3 cm³ para as pentoses. Duma maneira geral, os valores obtidos a partir dos resultados experimentais não se afastam muito dos acima calculados o que parece significar que o volume intrínseco das moléculas em solução não se afasta muito do volume molar dos compostos na fase sólida.

Esta conclusão não é surpreendente se atendermos ao facto das moléculas dos monossacarídeos no estado sólido estarem ligadas umas às outras por uma rede de ligação de hidrogénio reforçada por efeito cooperativo que tem lugar [23].

Os valores obtidos para $\Delta\bar{V}^0$ a 10,118°C indicam claramente a existência de interacções apreciáveis entre as moléculas dos monossacarídeos e a água. Esta interacção é enfraquecida quando a temperatura aumenta para 26,104°C, o que é natural.

As interacções dos poliálcoois com a água são duma maneira geral mais fracas do que as estabelecidas entre as aldoses e este solvente.

Admite-se que as pentoses e as hexoses em solução tenham uma estrutura cíclica piranósica. A esta estrutura correspondem duas estruturas em cadeira como formas energeticamente mais estáveis ⁴C₁ e ¹C₄ apresentando-se todas as aldoses estudadas na primeira destas formas [24].

Como consequência da mutarrotação coexistem em solução as duas formas anoméricas α e β cujas percentagens são conhecidas nas condições de equilíbrio [24]. Portanto as propriedades medidas dizem respeito a misturas das formas α e β . Conhecida a estrutura de cada monossacarídeo e as percentagens das formas anoméricas é possível calcular o número

de grupos hidroxílicos em posição equatorial e em posição axial.

No Quadro III encontram-se os valores das percentagens das formas anoméricas e o número de OH equatoriais e axiais para algumas das aldohexoses estudadas.

Quadro III

Percentagens das formas anoméricas e números de grupos OH, axiais e equatoriais

Composto	Percentagem das formas anoméricas		n_{OH} axiais	n_{OH} equatoriais
	α	β		
Xilose D	33	67	0,3	3,7
Manose D	67	33	1,7	3,3
Galactose D	27	73	1,3	3,7
Glicose D	36	64	0,3	4,7

Tem-se admitido que os grupos hidroxílicos interagem com a água de forma diferente consoante se encontrem em posição equatorial ou em posição axial sendo os equatoriais os que maior contribuição dariam para a hidratação [25,26]. Este conceito que é mencionado na maior parte dos trabalhos sobre hidratos de carbono não tem sido confirmado de forma convincente em nenhum deles.

É interessante verificar comparando os dados dos Quadros II e III que $\Delta \bar{V}^0$ é mais negativo para a glicose do que para a galactose e de facto o número de grupos OH equatoriais do primeiro composto é mais elevado do que o do segundo.

Como não se dispõe de dados para o V_M da manose não é possível determinar o $\Delta \bar{V}^0$ para este composto, não podendo por isso ser comparado com as outras duas hexoses. Os valores de $\Delta \bar{V}^0$ da xilose são um pouco elevados comparados com os das pentoses mas apesar de ter menos um grupo hidroxilo do que as hexoses tem em solução o mesmo número de OH equatoriais que a galactose.

Pelos resultados desta análise, aliás limitada a muito poucos casos, parece poder concluir-se que os OH equatoriais desempenham um papel importante na hidratação dos monossacarídeos.

A estrutura das moléculas dos poliálcoois influencia também a hidratação destes. Nos três poliálcoois estudados as forças de interacção soluto-solvente parecem ser mais intensas no manitol do que nos ou-

tros dois. Existem, de facto, diferenças estruturais importantes entre o manitol e os outros dois poliálcoois quer no estado sólido quer em solução [27]. Enquanto que os átomos de carbono no manitol se dispõem no mesmo plano, no sorbitol e no xilitol isso não acontece o que parece desfavorecer a formação de ligações com a água.

O coeficiente de temperatura de ϕ_v^0 pode, em princípio dar indicações sobre a interacção entre o soluto e o solvente. Com efeito, a variação do volume molar aparente com a temperatura pode ser dado partindo da equação (4) pela seguinte equação

$$\frac{d\phi_v^0}{dT} = \frac{d\bar{V}_v^0}{dT} + \frac{d\Delta\bar{V}^0}{dT} \quad (5)$$

Se admitirmos que o coeficiente de expansão térmica dos hidratos de carbono é desprezável em comparação com o do solvente a variação de ϕ_v^0 com a temperatura é praticamente devida às moléculas do solvente na vizinhança das do soluto.

Esta propriedade teria sobre o volume a vantagem de ser praticamente independente ou pelo menos pouco dependente do volume intrínseco do soluto. GORING e col [28] concluíram que a glicose e celobiose são solutos desorganizadores de estrutura por se verificar que $\frac{d\phi_v^0}{dT}$ é superior a $\frac{dV_M}{dT}$.

Num outro trabalho [29] aquele autor chama a atenção para o facto de que apesar de $\left(\frac{d\phi_v^0}{dT} - \frac{dV_M}{dT}\right)$ ter maior significado do que o do $\frac{d\phi_v^0}{dT}$ se pode usar qualquer deles na análise

dos resultados de hidratação pois, nos compostos por ele estudados verificava-se uma correlação estreita entre os valores obtidos pelos dois processos. Pela equação (5) verifica-se que considerando \bar{V}_v^0 igual ao volume molar do composto puro, como aliás já fora feito, a diferença dá a variação de $\Delta\bar{V}^0$ com a temperatura da qual se pode inferir as forças entre o soluto e o solvente.

A diferença entre os coeficientes de temperatura de ϕ_v^0 e de V_M tem significado relativo, isto é, na comparação dos valores obtidos para diferentes solutos o que não parece ter é significado absoluto, pois o classificar um soluto como desorganizador de estrutura por $\frac{d\phi_v^0}{dT}$ ser superior a $\frac{dV_M}{dT}$ é perfeitamente arbitrário.

Dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho verifica-se que $\frac{\Delta\phi_v^0}{\Delta T}$ tem praticamente o mesmo valor para todos os monossacarídeos estudados com excepção da manose e galactose para os quais foram obtidos valores um pouco inferiores aos dos demais. Parece assim que a expansão térmica não é uma propriedade suficientemente sensível para dar indicações sobre a hidratação deste tipo de solutos.

Outras informações que ainda podem ser extraídas dos resultados experimentais obtidos no presente trabalho estão ligadas à variação de volume com a concentração. É costume considerar a variação de volume com a concentração da solução como sendo devida à existência de forças entre as moléculas do soluto. Para as soluções dos monossacarídeos e na gama de concentrações estudada, à temperatura de 10,118°C, B_v é positivo para todos os compostos com excepção da manose para a qual este coeficiente tem um valor ligeiramente negativo.

Quando a temperatura aumenta B_v , dum maneira geral, diminui com excepção da galactose e do sorbitol.

Não surpreende que em solução as moléculas dos hidratos de carbono se liguem entre si à medida que a concentração for aumentando dado a facilidade de estabelecimento de ligações do hidrogénio já atrás referido.

Duas consequências principais resultam em geral da associação das moléculas dum soluto:

- 1 — diminuição da hidratação em virtude do decréscimo do número de grupos hidrofílicos que podem ligar-se a moléculas do solvente por diminuição da área do soluto em contacto com o solvente;
- 2 — variação do volume intrínseco do soluto o qual poderá diminuir por acção das forças de ligação ou, pelo contrário, aumentar por existência de espaços vazios criados entre as moléculas associadas.

Dos efeitos apontados apenas o do aumento do volume intrínseco resultante da associação molecular pode explicar o aumento de ϕ_v com a concentração pois os demais darão a ϕ_v um comportamento contrário. Quer dizer que nas soluções dos hidratos de carbono o volume dos espaços entre as moléculas

do soluto ao associarem-se é superior ao decréscimo de hidratação que uma tal associação provoca.

Não surpreende que isto aconteça com moléculas com uma estrutura relativamente complexa como as dos hidratos de carbono.

Dados sobre volumes molares de álcoois mostram que os coeficientes B_v são negativos para a maioria dos monoálcoois estudados, ainda negativos, embora de menor valor absoluto, para os diálcoois, mas positivo para poliálcoois de cadeia ramificada como por exemplo o pentaeritritol. Este último composto por ter uma molécula mais ramificada a qual ao ligar-se a outras dá lugar a um aumento de volume do soluto e daqui a um valor positivo para B_v .

O decréscimo de B_v com o aumento de temperatura que se verifica para a maioria dos compostos estudados pode ser interpretado por uma maior estabilização das ligações açúcar-água a temperaturas mais baixas comportamento que podemos considerar como sendo o normalmente esperado.

Recebido 11. Abril. 1979

BIBLIOGRAFIA

- [1] TAYLOR, J. B. e ROWLINSON, J. S., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1183 (1955).
- [2] FRANKS, F., RAVENHILL, J. R. e REID, D. S., *J. Solution Chem.*, **1**, 3 (1972).
- [3] TAIT, M. J., SUGGET, A., FRANKS, F., ABLETT, S. e QUICKENDEN, P.A., *J. Solution Chem.*, **1**, 131 (1972).
- [4] WILSON, D. P., WEN, W. Y., *J. Phys. Chem.*, **80**, 431 (1976).
- [5] SHAHIDI, F., FARRELL, P. G. e EDWARD, J. T., *J. Solution Chem.*, **5**, 807 (1976).
- [6] HARVEY, J. M. e SYMONS, M. C. R., *J. Solution Chem.*, **7**, 571 (1978).
- [7] HØILAND, H. e HOLVIK, H., *J. Solution Chem.*, **7**, 587 (1978).
- [8] KELL, G. S., *J. Chem. Eng. Data*, **12**, 67 (1967).
- [9] TAKAGI, S. e JEFFREY, G. A., *Acta Cryst.*, **B33**, 3033 (1977).
- [10] HORDVIK, A., *Acta Chem. Scand.*, **25**, 2175 (1971).
- [11] BROWN, G. M. e LEVY, H. A., *Science*, **147**, 1038 (1965).

- [12] CHU, S. C. e JEFFREY, G. A., *Acta Cryst.*, **B24**, 830 (1968).
- [13] SHELDRIK, B., *Acta Cryst.*, **B32**, 1016 (1976).
- [14] KIM, H. S. e JEFFREY, G. A., *Acta Cryst.*, **B25**, 2607 (1969).
- [15] PARK, J. J., JEFFREY, G. A. e HAMILTON, W. C., *Acta Cryst.*, **B27**, 2393 (1971).
- [16] KIM, H. S., JEFFREY, G. A. e ROSENSTEIN, R. D., *Acta Cryst.*, **B24**, 1449 (1968).
- [17] TERASAWA, S., ITSUKI, H. e ARAKAWA, S., *J. Phys. Chem.*, **79**, 2345 (1975).
- [18] BONDI, A., *J. Phys. Chem.*, **58**, 929 (1954).
- [19] EDWARD, T., *J. Chem. Education*, **47**, 261 (1970).
- [20] KING, E. J., *J. Phys. Chem.*, **68**, 1220 (1969).
- [21] BONDI, A., *J. Phys. Chem.*, **68**, 441 (1964).
- [22] EDWARD, J. T., *Chem. Ind. (London)*, 774 (1956).
- [23] TSE, J. C., NEWTON, M. D., *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 611 (1977).
- [24] ANGYAL, S. J., *Angew. Chem. Internat. Edit.*, **8**, 157 (1969).
- [25] WARNER, D. T., *Nature*, **196**, 1055 (1962).
- [26] WARNER, D. T., *Ann. New York Acad. Sci.*, **125**, 605 (1965).
- [27] DURETTE, P. L., HORTON, D. em "Advances Carbohydr. Chem. and Biochem." (TIPSON, R. S. ed.), Academic Press, **26**, 49 (1971).
- [28] GORING, D. A. I., RAMIAH, M. V., *J. Polymer Sci. Part C.*, **11**, 27 (1965).
- [29] GORING, D. A. I., e NEAL, J. L., *J. Phys. Chem.*, **74**, 658 (1970).

ABSTRACT

The apparent molal volumes of some aldoses (arabinose, xylose, glucose, galactose and mannose) and some polyhydric alcohols (xylitol, sorbitol and mannitol) have been measured at 10.118 and 26.104°C.

The molal volume at infinite dilution has been considered as the sum of an intrinsic volume of the solute molecule and a volume due to changes in the molecular interactions. The intrinsic volume of the solute has been considered as the molar volume of the solid.

The experimental results show that the hydrophilic character of the hydration is the dominating form of solute-solvent interactions, and it depends on the stereochemistry of the solute molecule.

An explanation is offered to the increasing of the apparent molal volume with the concentration based on the solute-solute interaction.

M.^a LURDES SADLER SIMÕES
M.^a CÂNDIDA T. ABREU VAZ
and J. J. R. FRAÚSTO da SILVA

Centro de Química Estrutural
Complexo Interdisciplinar
IST — 1000 Lisboa — Portugal



SELECTION OF ANALYTICAL METHODS FOR THE DETERMINATION OF NITRATE AND NITRITE IN VEGETABLES ⁽¹⁾

Among the analytical methods for determination of nitrate and nitrite in vegetables three were chosen and studied in terms of accuracy, precision, sensitivity, detection limit, ease of performance, safety and practical convenience for routine use. Some suitable modifications have been introduced and the two methods selected for nitrate and nitrite determination are described in detail.

1 — INTRODUCTION

It is well known that some plants like spinach, lettuce or beet are generally rich in nitrate; this level becomes higher if nitrate fertilizers are used. As nitrate may be reduced to nitrite in fresh products after harvest, the nitrite being toxic in low levels, the interest of an accurate determination of these species has increased in the last decade.

The primary toxicity of nitrite is manifested through oxidation of iron in hemoglobin from the ferrous to the ferric form, and there have been reports of infants with ages between two and twelve months experimenting more or less severe symptoms of methaemoglobinaemia after eating spinach [1, 2]. Furthermore, in acid medium, nitrite can react with amines of nucleic acids to form nitrosamines which can originate alterations in the genetic code. This type of reaction is general: N-nitroso compounds are formed by reaction of nitrite with secondary amines [1,3,13]. Taking into account the great variety of amines of this type existing in food and as the rate of formation of N-nitroso compounds is proportional to the square of nitrite concentration, efforts should be made to reduce the amount of nitrite ingested. This is a difficult task because it is usual to fertilize in excess to increase the yield and quality of crops. Moreover, in spite of its disadvantages and since there is no substitute, the nitrite ion is used as a preservative and bactericide in smoked meat to prevent the proliferation of *Clostridium botulinium* and improve its colour and taste.

The World Health Organization has established provisional limits to the levels of nitrate and nitrite in some kinds of food — 500 mg/kg for nitrate (as NaNO₃) and 200 mg/kg for nitrite (as NaNO₂) for canned and smoked meat [42]. This Organization has also considered that nitrate and nitrite ingested by man should not exceed a maximum daily limit of 5 mg/kg and 0.2 mg/kg body weight [42].

Owing to the necessity of respecting such limits and since there are no official methods for nitrate and nitrite determination in plants, the aim of this work is to select, among the methods reported in the literature, those which can be easily used in control and research laboratories without auto-analysers.

(17 Part of this work has been presented at the «1.^o Encontro Nacional de Química» — Lisboa — Portugal (1978).

Considering the importance of spinach in children's diet this was the vegetable chosen for our study although the conclusions can be easily extended to any other type of plants.

Different methods for nitrate determination can be found in the literature; such methods, mainly applied to vegetables, include polarography [4-6], potentiometry with nitrate selective electrode using different modes of extraction [7-11], spectrophotometry in the ultraviolet range [12, 28] applicable to the determination of nitrate and nitrite and spectrophotometry in visible range using the strong colour of the azo compound formed by reaction of the nitrite with aromatic amines [14, 20-24, 29]. Nitrate ion is indirectly determined using the same methods after having been quantitatively reduced to nitrite using a reducing cadmium column [36, 37]. Considering the carcinogenic character of the aromatic amines some authors [38] use amines with sulfonic groups to reduce this inconvenience [39-41], an important improvement for routine methods.

The spectrophotometric methods applicable only to the nitrate ion should also be mentioned; their application is based on the reaction of this ion with diphenylamine [25] and diphenylamine and *p*-diaminodiphenylsulphone [35], with Re(V) and α -furildioxime [27, 33], with salicylic acid in alkaline medium [15, 16], with phenazone [17, 29], with 2,4-xyleneol [18], with 2,6-xyleneol [19, 26], with brucine [32] or phenoldisulfonic acid [34].

Another method to be considered is the steam distillation method [30] for determination of ammonium, nitrate and nitrite.

Attending to their accuracy, precision, sensitivity, detection limit, ease of performance, safety and practical convenience for routine use, the following three methods were selected and tried in laboratory after suitable modifications had been introduced.

- 1 — Nitrate selective electrode potentiometry
- 2 — Cleve's Acid reagent spectrophotometry
- 3 — Steam distillation

After experimental study of these three methods, the first has been selected for determination of nitrate and the second for determination of nitrite.

Each of these methods is described in detail including the modifications introduced by us on account of the great interest of this subject and in order to make known the techniques extending them to the analytical chemistry control laboratories.

2 — DETERMINATION OF NITRATE IN SPINACH

(Selective electrode potentiometry)

We have adopted the method described by MILHAM *et al.* [10]; its main advantages compared with the non automatic colorimetric methods are the shorter time of analysis and an easier preparation of standards and samples.

The extracting solution for samples has also complexation and precipitating effects, thus making it possible to eliminate most interferences [10].

2.1 — EXPERIMENTAL

2.1.1. — EQUIPMENT AND REAGENTS

- Orion Nitrate «Specific» electrode, Model 92-07 (Orion Research Incorporated, Cambridge Massachusetts, U.S.A.).
- Reference Electrode (SCE), Corning n.º Cat. 476109.
- Coleman pH meter (model 38A) with an accuracy of ± 0.1 mV.
- Salt bridge saturated in potassium sulphate and 6% in agar-agar.
- Kenwood mixer.
- Standard solution 1000 ppm in nitrate — prepared with potassium nitrate *p.a.*
- Extracting solution — 0.010 M in aluminium sulphate, 0.010 M in silver sulphate, 0.020 M in boric acid and 0.020 M in sulphamic acid, adjusted to pH = 3.0 with 0.1 M potassium hydroxide.

2.1.2 — PROCEDURE

CALIBRATION CURVE

In order to establish the calibration curve, standards were prepared containing between 10 and 1000 ppm of NO_3^- diluted 1:1 with extracting solution. It was found that the slope of the straight line $E = f(\log c)$ was reproducible with time, although its value was higher than that predicted by Nerst equation.

All the readings were done by shaking the solution with a magnetic stirrer during 3 minutes and reading the value 2 minutes after stirring had stopped.

PREPARATION OF THE SAMPLES

Fresh leaves of spinach were washed, air dried and ground. Samples of 5 to 10 g were weighed and nitrate was then extracted using 100 ml of extracting solution and 50 ml of water. After 1 hour stirring, the volume of the solution was made up to 200 ml. The sample was filtered and the nitrate level determined by direct potentiometry.

Notes

It should be pointed out that relatively to MILHAM *et al.*'s paper [10], the following changes have been introduced:

1 — The reference electrode Radiometer 601 with saturated solution of sodium sulphate used by the authors has not been used. A saturated calomel electrode and a salt bridge of saturated potassium sulphate and 6% in agar-agar were preferred instead; this proves to be more economical. Saturated sodium sulphate solutions made 6% in agar-agar do not solidify at room temperature.

2 — The recommended four minute extraction of 100 mg of ground plant with 5 ml of extracting solution and 5 ml of water has not been followed as 100 mg was considered to be an insufficient sample; 1 hour extraction was adopted although a 30 minute period would be enough. In the first case a more easily filtered solution is obtained and the time of the experiment is not remarkably increased since it is possible to extract the samples while the standards are being prepared

3 — DETERMINATION OF NITRITE IN SPINACH

(Cleve's acid reagent spectrophotometry)

The spectrophotometric method used was the one described by ADRIAANSE and ROBBERS [38] which involves the use of a non-carcinogenic product.

3.1 — EXPERIMENTAL

3.1.1. — EQUIPMENT AND REAGENTS

— Visible and ultraviolet spectrophotometer, Hitachi-Perkin-Elmer, model 139, using 1 cm cells.

— Kenwood mixer.

— Electromagnetic stirrer.

— Buffer solution pH = 9.6 — 9.7 (0.67 M in NH_4Cl and NH_3).

— Diluted buffer solution 1:10 in volume).

— Sodium hydroxide solution 2.5 M.

— 1,7 Cleve's acid solution — 60 mg of Cleve's acid (BDH) were dissolved in 50 ml of hot distilled water. After cooling, 3-4 g of powdered zinc were added to the light red solution and this was stirred for 2-3 minutes. After filtering into a brown bottle, 50 ml of acetic (99-100%) were added. The solution was shaken and stored in a cool place.

— Sulphanilic acid solution — 600 mg of sulphanilic acid were dissolved in 50 ml of hot distilled water. 50 ml of acetic acid (99-100%) were added and the solution was shaken and stored in a brown bottle.

— Fundamental solution for MILHAM'S method [10]. This solution was prepared mixing equal parts of the above referred Cleve's acid solution and sulphanilic acid solution.

— Extracting solution:

50 g of $\text{CdCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ and 50 g of $\text{BaCl}_2 \cdot 2 \frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$ were dissolved in about 1 liter of distilled water. pH was adjusted to 1 with HCl and diluted to 1 liter with distilled water.

— Nitrite stock solution — 0.1500 g of sodium nitrite were dissolved in distilled water in a volumetric flask (1000 ml). Add 5 ml of buffer solution and make up to volume.

— Activated charcoal — Darco G 60 — Fluka. Other types of charcoal did not give reproducible results.

3.1.2. — PROCEDURE

CALIBRATION CURVE

20 ml of nitrite stock solution were transferred into a 500 ml volumetric flask, 5 ml of buffer solution were added and the solution was made up to volume. 0.0, 5.0, 10.0, 15.0, 25.0, 50.0 and 75.0 ml aliquots were transferred into 200 ml volumetric flasks, 10 ml of buffer solution were added and the solution was made up to volume. 10 ml of this solution were transferred to a 25 ml volumetric flask, 10 ml of the «fundamental solution» were added and diluted to volume with distilled water.

The flasks were placed in a water bath at 25-30° for 30 minutes and the absorbance at 530 nm was measured with a spectrophotometer using 1 cm cells.

SAMPLE PREPARATION

Following the method proposed by SCHALL and HATCHER [20], 20 g of spinach previously washed, air dried and ground were transferred to a 200 ml volumetric flask; 100 ml of extracting solution, 1 g of Fluka activated charcoal (Darco G-60) and 50 ml of distilled water were added. The flask was shaken mechanically for 1 hour and then 16 ml of sodium hydroxide (2.5 M) were added and diluted to volume with distilled water. The solution was immediately filtered, first through a fast filter paper and then through a slow filter paper. 5 ml of buffer solution

(NH₃/NH₄Cl) were transferred to a 50 ml volumetric flask, diluted to volume with clear filtrated and mixed. 15 ml of this solution were transferred to a 25 ml volumetric flask, 10 ml of the method's «fundamental solution» were added and the nitrite content determined. Although the extracting solution used is acid the nitrite ion is not lost according to the reaction $3\text{HNO}_2 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{NO}_3^- + 2\text{NO} + \text{H}_2\text{O}$ because the nitrate level is much higher than the nitrite one.

Notes

1 — SCHALL and HATCHER [20] extraction method was preferred to that indicated by ADRIAANSE and ROBBERS [38], because it is not necessary to add the clarifying solution of zinc sulphate and potassium ferrocyanide, thus simplifying operations.

Table 1
Results for standard solutions

Analytical method	Mean Deviation of standards	Detection limit ($\mu\text{g/l}$) in nitrogen	Sensitivity (slope of calibration straight line)	Correlation coefficient
Selective electrode potentiometry (NO_3^-)	2.0 mV	14.0	$-65.3 \pm 0.5 \text{ mV}^{(a)}$	0.999
Cleve's reagent spectrophotometry (NO_3^-)	0.005 absorbance units	3.0	0.9 ppm^{-1}	1.000
Cleve's reagent spectrophotometry (NO_3^-)	0.010 absorbance units ^{b)}	3.0	0.9 ppm^{-1}	0.999
Steam Distillation		175		

a) The slope of the straight line $E = f(\log [\text{NO}_3^-])$ is -65.3 ± 0.5 , a value which is somewhat higher than that predicted by Nernst equation; it is, nevertheless fairly reproducible.

b) The highest value of the mean deviation for nitrate standards is due to the errors introduced by the reduction of nitrate to nitrite in the cadmium column.

2 — The addition of activated charcoal to the standards according to ADRIAANSE and ROBBERS [38] was unnecessary and therefore omitted.

This method can also be used for nitrate determination after reducing it to nitrite in a cadmium column. However the process is delayed by this operation because reproducible results can only be obtained if the flow of the solution through the column is rigorously controlled. This flow must be controlled to obtain the maximum value of absorbance, which means a quantitative reduction of nitrate ion to nitrite without reducing the latter.

The BREMNER and KILNEY'S [30] steam distillation method which has also been studied experimentally and in which some alterations were introduced is not described in detail. The most important alteration consists in changing the extracting solution: instead of 1 M potassium chloride, SCHALL and HATCIER [20] extracting solution was used and so this method became more reproducible and accurate.

4 — RESULTS AND DISCUSSION

In order to determine the best conditions to apply the different methods, their accuracy, sensitivity and precision, an experimental study has been carried out on a comparative basis.

Table II

Recovery percentage of an added sample analysed by the described methods

Analytical method	Added concentration (nitrogen ppm)	Determined concentration	% Recovery
Selective electrode potentiometry (NO_3^-)	62.4	66.0	105.0 ^u
	82.1	76.0	92.6
	143.4	151.0	105.3
Cleve's Reagent spectrophotometry (NO_2^-)	0.85	0.83	97.6
	0.64	0.63	98.6
Steam distillation	NH_4^+ 13.37	13.30	99.5
	$\text{NO}_3^- + \text{NO}_2^-$ 21.49	21.70	100.9
	$\text{NH}_4^+ + \text{NO}_3^-$ 28.42	29.05	102.2

4.1 — STUDIES WITH STANDARD SOLUTIONS

The selected methods have been studied in terms of reproducibility of standards, detection limits, sensitivities and correlation coefficient of the straight lines (Table I).

4.2 — STUDIES WITH SPINACH SAMPLES

4.2.1 — RECOVERY OF ADDED AMOUNTS OF STANDARD

After having studied the best experimental conditions, the recovery percentage of an amount added to the sample was determined.

4.2.2 — REPRODUCIBILITY OF THE METHODS

In order to estimate the reproducibility of each one of the methods, determinations were made for sets of ten aliquots of the same previously homogenized sample, except for the nitrite ion where four determinations were made. In this case the scattering of the results is greater because the values for fresh spinach are very close to the detection limit of the method.

Table III

Reproducibility of the analytical methods studied

Analytical method	Percentage range (in nitrogen)	σ_m	Relative error
Selective electrode potentiometry (NO_3^-)	$10^{-2} - 5 \times 10^{-2}$	0.7×10^{-3}	ca. 1%
Cleve's reagent spectrophotometry (NO_2^-)	$10^{-5} - 4 \times 10^{-5}$	0.25×10^{-5}	ca. 7%
Cleve's reagent spectrophotometry (NO_3^-)	$10^{-2} - 5 \times 10^{-4}$	5×10^{-4}	ca. 6%
Steam distillation (NO_3^-)	$10^{-2} - 5 \times 10^{-2}$	1×10^{-3}	ca. 2%

- a) It should be pointed out that in the direct potentiometry an error of ± 1 mV in the junction potential between the salt bridge and the sample and between the same salt bridge and each one of the standards leads to an error of $\pm 4\%$. So the results may be considered to be within the expected values. It should also be noted that a method which is not accurate may have good recoveries of an added amount of a standard, the inverse proposition being not necessarily true.

4.2.3 — COMPARISON OF METHODS FOR NITRATE DETERMINATION

After studying the chosen analytical methods, comparative studies were carried out between the potentiometric and the steam distillation methods on one hand, and the spectrophotometric and the steam distillation methods on the other.

NOTES:

The values given in Table IV are averages of duplicates. The dry spinach was obtained by keeping the product in an oven during 48 hours at a temperature of 70°C.

The time of 4 minutes for distillation [30] does not agree as well

with the results of the other methods as the value obtained with 8 minutes. With longer times of distillation the results are still the same.

For spinach 1) the mean value for the percentage of nitrogen as nitrate is 0.0251%, the error of the determination not exceeding 3.5% compared with average value.

For spinach 2) the mean value is 0.0321% if all the values are taken into account or 0.0304% if the value obtained by the potentiometric method using an aliquot of 20 g is neglected. The value obtained for the aliquot of 20 g using the potentiometric method may be a little too high, possibly due to the interference of chloride ion extracted together with the nitrate ion.

Table IV
Determination of nitrate in two different samples of spinach by the potentiometric method and the steam distillation method

N.° of sample ^{a)}	Extracting solution	Analytical method	Aliquot of sample	% of NO ₃ ⁻ -nitrogen in fresh spinach	% of NO ₃ ⁻ -nitrogen in dried spinach
1)	As in Ref. [10]	Selective electrode potentiometry	ca. 20 g	0.0253	0.336
	As in Ref. [10]	Steam distillation ^{b)}	ca. 20 g	0.0202 (4 min.)	0.269 (4 min.)
				0.0242 (8 min.)	0.322 (8 min.)
BaCl ₂ + CdCl ₂ solution	Idem	ca. 20 g	0.0258 (4 and 8 min.)	0.343 (4 and 8 min.)	
2)	As in Ref. [10]	Selective electrode potentiometry	ca. 20 g	0.0355	0.469
	As in Ref. [10]	Idem	ca. 10 g	0.0299	0.398
	BaCl ₂ + CdCl ₂ solution	Steam distillation ^{b)}	ca. 20 g	0.0306 (4 min.)	0.407 (4 min.)
				0.0320 (8 min.)	0.426 (8 min.)
BaCl ₂ + CdCl ₂ solution	Idem	ca. 10 g	0.0285 (4 min.)	0.379 (4 min.)	
			0.0315 (8 min.)	0.419 (8 min.)	

a) Samples 1) and 2) correspond to different types of spinach. For sample 2) the leaves were lanceolate.

b) In all distillations the rate of distillation was kept constant at 7 ml/min. according to the recommended procedure [30].

Indeed the plants generally contain this ion in levels between 0.5 and 2.0% and chloride has to be lower than $10^{-1}M$, otherwise it will interfere with the determination of nitrate ion using specific electrodes.

In the case studied, chloride ion did not interfere because its concentration in the solution of the extracted sample was always lower than $10^{-1}M$.

It therefore appears to be more convenient to use an

aliquot of 10 g of spinach as higher aliquots increase the probability of having solutions extracted from spinach with levels of chloride exceeding the values allowed.

Comparison of the spectrophotometric method, with the above referred alterations, with the steam distillation method, has yielded the following results (Table V):

Table V
Determination of nitrate in two different spinach samples by the spectrophotometric and the steam distillation method

N.º of sample ^{a)}	Extracting solution	Analytical method	Aliquot sample	% of NO ₃ ⁻ -nitrogen in fresh spinach	% of NO ₃ ⁻ -nitrogen in dried spinach
1)	NH ₃ /NH ₄ Cl 1:1	Cleve's reagent spectrophotometry	ca. 20 g	0.0286	0.380
	KCl 1 M	Steam Distillation ^{b)}	ca. 20 g	0.0124 (4 min.) 0.0247 (8 min.)	0.166 (4 min.) 0.328 (8 min.)
2)	NH ₃ /NH ₄ Cl 1:1	Cleve's reagent spectrophotometry	ca. 20 g	0.0194	0.258
	BaCl ₂ + CdCl ₂	Idem	ca. 20 g	0.0192	0.255
	BaCl ₂ + CdCl ₂	Steam Distillation ^{b)}	ca. 20 g	0.0220 (4 and 8 min.)	0.293 (4 and 8 min.)

a) and b) see Table IV

Two extracting solutions were used here for spinach 2) that indicated by ADRIAANSE and ROBBERS [38] and SCHALL and HATCHER'S SOLUTION [20] for the spectrophotometric method, the values obtained are the same (within the experimental errors). These values are identical with the ones obtained by steam distillation.

On the other hand, for spinach 1) no influence of extracting solution can be detected whether it is of ammonia/ammonium or of 1 M potassium chloride; with 8 minutes for distillation the same value is obtained both for the spectrophotometric method and the steam distillation method. The value obtained with 4 minutes for distillation is much

lower and we have noticed that this often happens when the extracting solution is KCl 1M. Using SCHALL and HATCHER'S [20] method for sample preparation, the proteins are precipitated and so, in a general way, the values obtained with 4 and 8 minutes for distillation agree within the experimental errors.

Hence the three extracting solutions are all considered to be efficient and the independent analytical methods equally accurate.

4.2.4 — DETERMINATION OF NITRITE AND AMMONIUM

It was not possible to perform the comparative study of the methods to determine nitrite in spinach since

in the samples used the nitrite level was always below the detection limit of steam distillation methods. The spectrophotometric method was therefore the only one which could be used.

The determination of ammonium ion is not within the scope of this work but as it is one of the steps of the steam distillation method the values are given in table VI.

Table VI
Determination of nitrite and ammonium in two different samples of spinach

N.º of sample ^{a)}	Extracting solution	Analytical method	% of NO ₂ -nitrogen in spinach		% of NH ₃ -nitrogen in spinach	
			fresh	dry	fresh	dry
1)	NH ₃ /NH ₄ Cl 1:1	Cleve's reagent spectrophotometry	1.2x10 ⁻⁵	1.6x10 ⁻⁴	—	—
			1.2x10 ⁻⁵	1.6x10 ⁻⁴	—	—
	KCl 1 M	Steam Distillation	< 3.5x10 ⁻⁴	4.6x10 ⁻³	2.8x10 ⁻³	3.7x10 ⁻²
2)	BaCl ₂ +CdCl ₂	Cleve's reagent spectrophotometry	3.4x10 ⁻⁵	4.5x10 ⁻⁴	—	—
	BaCl ₂ +CdCl ₂	Steam	3.5x10 ⁻⁴	4.6x10 ⁻³	1.9x10 ⁻³	2.5x10 ⁻²

a) See Table IV.

Note: The values presented for sample 1) are averages of duplicates; for sample 2) they are averages of quadruplicates. Nitrite ion levels in fresh spinach are found to be very low but should increase after the harvest.

5 — CONCLUSIONS

This study leads to the conclusion that the best method to determine nitrate is the potentiometric one. In fact, and although its detection limit is higher than of the other methods, it is still good enough for the nitrate levels usually found in spinach. On the other hand the recovery percentage of the amount added to the sample is good (Table II) and so is the reproducibility, the best of all methods (Table III). As far as accuracy is concerned all methods appear to be equally accurate, since the values obtained for a given sample are the same for the three independent methods within the experimental errors.

One great advantage of the potentiometric method relatively to any of the other two is the shorter time required for its operation, only to be compared with the spectrophotometric method with autoanalyzer, that needs a more expensive equipment.

To determine nitrite ion and noting its concentration range in spinach the spectrophotometric me-

thod seems to be accurate in terms of interferences and detection limit.

These techniques which we have selected, improved and studied in terms of accuracy, precision, sensitivity, detection limit, ease of performance, safety and practical convenience for routine use, have been used to determine nitrate and nitrite in some fresh and refrigerated vegetables.

The results obtained will be reported in a following paper.

Received 2. May. 1979

ACNOWLEDGEMENT — The authors thank the Instituto Nacional de Investigação Científica (MEC) for financial support.

REFERENCES

- [1] EMERICK, R. J., *Federation Proceedings*, **33** (5), 1183 (1974).
- [2] SCHUPHAN, W., IAEA-PL, 539/11, p. 101.
- [3] ISSENBERG, P., *Federation Proceedings*, **35** (6), 1322 (1976).
- [4] MONTENEGRO, M. I., CRUZ, M. J., MATIAS, M. L., *Rev. Port. Quím.*, **13** (4), 217 (1971).
- [5] HAMM, R. E., WITHROW, C. D., *Anal. Chem.*, **27** (12), 1913 (1955).
- [6] WILLET, D. N., PETERSON, H. P., MOUBRY, R. J., *Journal of the AOAC*, **51** (3), 658 (1968).
- [7] PAUL, J. L., CARLSON, R. M., *J. Agr. Food Chem.*, **16** (5), 766 (1968).
- [8] BAKER, A. S., SMITH, R., *J. Agr. Food Chem.*, **17** (6), 1284 (1969).
- [9] VOOGT, P., *Dt LebensmittRdsch*, **65** (7), 196 (1969), in *Anal. Abstr.*, **18**, 2627 (1970).
- [10] MILHAM, P. J., AWAD, A. S. PAULL, R. E., BULL, J. H., *Analyst*, **95**, 751 (1970).
- [11] HORWITZ, WILLIAM, Editor, «Official Methods of Analysis of the Association of Official Analytical Chemists», Tenth Edition, 1965.
- [12] WETTERS, J. H., UGLUM, K. L., *Anal. Chem.*, **42** (3), 335 (1970).
- [13] GUARRAIA, L. J. and BALLENTINE, R. K., Editors, «The Aquatic Environment»: microbial transformations and water management implications — Symposium sponsored by Environmental Protection Agency Office of Water Program Operations, EPA 430/G — 73-008, 1972, p. 135.
- [14] MATSUNGA, K., OYAMA, T., NISHIMURA, M., *Anal. Chem. Acta*, **58** (1), 228 (1972), in *Anal. Abstr.* **23**, 2052 (1972).
- [15] WISEMAN, H. G., JACOBSON, W. C., *J. Agr. Food Chem.*, **13**, 16 (1965), in *Anal. Abstr.*, **13**, 2729 (1966).
- [16] SOBOLEVA, E. A., *Vop Pitan*, **5**, 63 (1969), in *Anal. Abstr.*, **21**, 4043 (1971).
- [17] KRUPOWICZ, J. and RAGANOWICZ, E., *Chemia Analit.*, **15** (6), 1223 (1970), in *Anal. Abstr.*, **21**, 2758 (1971).
- [18] VIELEMAYER, H. P., and SEYFARTH, P., *Albrecht-Thaer-Arch.*, **9**(9), 813 (1965), in *Anal. Abstr.*, **14**, 266 (1967).
- [19] SABATKA, L. D., HYDER, D. N., COLE, C. V. and HOUSTON, W. R., *Agron. J.*, **64** (3), 398 (1972), in *Anal. Abstr.*, **24**, 1214 (1973).
- [20] SCHALL, E. D. and HATCHER, D. W., *Journal of the AOAC*, **51**(4), 763 (1968).
- [21] BOUSSET-FATANOFF, N. and GOUET, P., *Anal. Biol. Anim. Biochim. Biophys.*, **11** (4), 705 (1971), in *Anal. Abstr.*, **23**, 1968 (1972).
- [22] GREEN, M. S., *J. Ass. Publ. Anal.*, **8** (2), 48 (1970), in *Anal. Abstr.*, **21**, 3359 (1971).
- [23] GARCIA-GUTIERREZ, G., *A. Inficion Quím. Analit. Pura Apl. Ind.*, **27** (4), 171 (1973), in *Anal. Abstr.*, **26**, 2903 (1974).
- [24] KAMM, L., MCKEOWN, G. C., SMITH, D. MORISON, *Journal of the AOAC*, **48**(5), 892 (1965).
- [25] ACHTZEHN, M. K., HAWAT, H., *Lebensmittel-Ind.*, **19**(11) 483 (1972), in *Anal. Abstr.*, **25**, 3411 (1973).
- [26] DAVIDEK, J. KLEIN, S., ZACROVA, A., *Z. Lebensmitt. Untersuch.*, **119** (4), 342 (1963), in *Anal. Abstr.*, **11**, 1484 (1964).
- [27] BLOOMFIELD, R. A., GUYION, J. C., KENT MURMANN, R., *Anal. Chem.*, **37**(2), 248 (1965).
- [28] SOARES, M. I. V., PEREIRA, P. G. S., ANTUNES, A. M., *Rev. Port. Quím.*, **13**, 151 (1971).
- KAMM, L., BRAY, D. F., COFFIN, D. E., *Journal of AOAC*, **51**(1), 140 (1968).
- [30] BREMNER, M., KEENEY, D. R., *Anal. Chim. Acta*, **32**, 485 (1965).
- [31] SCHUPHAN, W., *Qual. Plant. Pl. Fds. Hum. Nutr.*, **XXIII**, 1/3:33-74 (1973).
- [32] BAKER, A. S., *J. Agr. Food Chem.*, **15**(5), 802 (1967).
- [33] HAWAT, H., ACHTZEHN, M. K., *Nahrung*, **16**, (4), 359 (1972), in *Anal. Abstr.*, **24**, 1875 (1973).
- [34] JOHNSON, C. M., ULRICH, A., *Anal. Chem.*, **22** (12), 1526 (1950).
- [35] SZEKELY, E., *Talanta*, **14**, 941 (1967).
- [36] NYDAHL, F., *Talanta*, **23**, 349 (1976).
- [37] NYDAHL, F., *Talanta*, **21**, 1259 (1974).
- [38] ADRIAANSE, A., ROBBERS, J. E., *J. Sci. Fd. Agric.*, **20**, 231 (1969).
- [39] SEXTON, W. A., «Chemical Constitution and Biology Activity», Third Edition, E. and F., Spon, Editor, London, 1963.
- [40] BLUMRICH, K., SCHAWARZ, H., WINGLER, A., «Unfall verhütung in chmischen Laboratorium Cancerogene Substanten», 1961 (Stuttgart, Geogr. Thieme Verlag).
- [41] GILES, C. H., NURNSTEN, H. E., *J. Sci. Fd. Agric.*, **19**, 47 (1968).
- [42] JOINT FAO/WHO «Expert committee on Food Additives, working document of Codex Committee on Food Additives, 1975.

RESUMO

No presente trabalho faz-se uma revisão geral dos métodos descritos na literatura para a determinação dos iões nitrato e nitrito em plantas e produtos alimentares. Seleccionados três métodos que pareceram em princípio, mais convenientes, foram os mesmos estudados em pormenor em termos de reprodutibilidade, limite de detecção, exactidão, rapidez e conveniência de execução, apresentando-se alguns resultados da sua aplicação a amostras de espinafres. Com base nos resultados obtidos recomenda-se a adopção dos métodos que pareceram mais adequados para o efeito.

R. CELA TORRIJOS
J. A. PÉREZ-BUSTAMANTE

Departamento de Química Analítica
de la Facultad de Ciencias de Cádiz
(Universidad de Sevilla). Cádiz
España.



DETERMINACION DE TRAZAS METALICAS CONTAMINANTES EN ADITIVOS ALIMENTARIOS

III — Determinacion de cadmio en carboximetilcelulosa sodica ⁽¹⁾

Se ha procedido a la puesta a punto de un método sencillo para la determinación de trazas de Cd en muestras industriales del aditivo alimentario, Carboximetilcelulosa Sódica (CMC-Na). La mineralización de las muestras se llevó a cabo de forma comparativa mediante dos técnicas de vía húmeda: la mezcla sulfonitricoperclórica y el reactivo Fenton modificado. La determinación del Cd(II) en los mineralizados, se efectuó por espectrofotometría con ditizona tras la separación de los cationes interferentes mediante cambio iónico. El método muestra en estas condiciones buena exactitud y precisión así como gran sensibilidad.

I — INTRODUCCION

Uno de los metales más tóxicos conocidos y, aparentemente no esencial a ningún nivel para los organismos biológicos, es el cadmio, cuya incidencia como contaminante ha adquirido en décadas recientes, una cada vez mayor significación debido a sus, cada día más numerosas, aplicaciones industriales [1, 2]. La CMC-Na, podría ser pues, por su origen vegetal, su proceso de captación de materia prima, transporte, síntesis, etc., susceptible de algún tipo de contaminación por este elemento. En comunicaciones anteriores [3, 4] han sido ya expuestos los resultados obtenidos en la determinación de cinc y plomo en este tipo de muestras.

Para el análisis de este elemento es comunmente necesario, el partir de cantidades apreciables de muestra (del orden de la decena de gramos) y someter el mineralizado a un proceso de aislamiento y preconcentración del elemento.

La literatura en este sentido es muy abundante [5, 6], incluyendo diversos métodos de coprecipitación, extracción y cambio iónico, como más usuales. Los métodos de determinación más comunmente empleados han sido la espectrofotometría (particularmente con ditizona) y la absorción atómica y, en menor proporción la polarografía, voltametría por redisolución anódica y otros, [6].

En nuestro caso la determinación espectrofotométrica con ditizona fué el método elegido.

En este método se aprovecha normalmente el hecho de que el ditizonato de cadmio sea estable en medios fuertemente alcalinos, lo que permite una extracción bastante selectiva. No obstante, un apreciable número de elementos forman ditizonatos secundarios a esos pH suponiendo una seria interferencia. De hecho, la mayoría de estos elementos interferentes forman ditizonatos primarios a pH ácido, por lo que una extracción previa con ditizona en medio ácido es el método normalmente recomendado [5] con fines de eliminación de interferencias. En general, es necesario también, añadir a la disolución sustancias, como tartrato o citrato para evitar la precipitación de hidróxidos, y reductores (hidroxilamina, normalmente) a fin de prevenir la oxidación del reactivo. Alternativamente fué propuesto por SALTZMAN [7] un procedimiento en el que no resulta necesaria la

(1) Comunicación presentada al II Encontro de la Sociedade Portuguesa de Química. Porto, Enero 1979.

extracción previa en medio ácido, pero que utiliza una doble extracción en medio alcalino, conteniendo cianuro.

En cualquier caso, son necesarias dos o más extracciones y un número considerable de reactivos (que en muchos casos deben ser pacientemente purificados). Por estas razones se ha preferido la utilización de un método de aislamiento, propuesto por HEFLEY y JASELSKIS [8], consistente en la fijación del Cd(II) junto a otros elementos, en medio HCl 2M en una resina aniónica (Amberlite IRA 400) en forma cloruro, y la elución diferencial de los iones fijados con diferentes concentraciones de HCl.

En nuestro caso, la separación se ha efectuado pasando los mineralizados en medio HCl 2M por el lecho aniónico, que en estas condiciones no retiene la mayoría de los elementos interferentes y, tras la elución de éstos con HCl 1M, liberar finalmente el Cd(II) con KOH 0.5M y HNO₃ 1M, que se determina de forma directa con ditizona en medio 5% NaOH.

Con este procedimiento se evita la utilización de varios procesos de extracción en diferentes medios de los únicos reactivos utilizados (sin tener en cuenta los propios de la mineralización) son HCl, KOH, HNO₃ y NaOH los cuales pueden ser adquiridos en condiciones de pureza suficiente para el trabajo analítico de trazas y no es precisa una purificación previa. Como contrapartida el método es algo más lento, pero este inconveniente puede ser fácilmente eliminado trabajando con varias columnas de forma simultánea.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

REACTIVOS. — Acido Sulfúrico cc; Acido Nítrico cc; Acido Perclórico cc; Acido Clorhídrico; Acido Ascórbico; Agua Oxigenada; Ditizona; Hidróxido potásico; Hidróxido Sódico; Sulfato Ferroso; Tetracloruro de Carbono; Nitrato de Cadmio; Cobre electrolítico; Resina Amberlite IRA 400 (Std grade); CMC-Na SNIACE S-2000.

(Todos los reactivos utilizados eran de calidad p.a)

APARATOS. — Espectrofotómetros: Beckman DU y Beckman DK 2A; Espectrofotómetro de Absorción Atómica Perkin Elmer 303.

La resina era alojada en columnas de 20x1 cm conectadas mediante juntas esmeriladas a embudos de decantación de 250 ml.

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

MINERALIZACIÓN DE LAS MUESTRAS

a) *Muestras mineralizadas con mezcla sulfonitricoperclórica* — El procedimiento de mineralización para cantidades no superiores a 5 g de CMC-Na ha sido descrito en una comunicación anterior [3].

En este caso, y una vez fríos los mineralizados, se neutralizan con KOH (!precaución!) hasta viraje del rojo fenol; se diluye a 50 ml aproximadamente y se añaden 10 ml de HCl conc., traspasando la disolución al embudo conectado a la columna y reuniendo los líquidos de lavado.

b) *Muestras mineralizadas mediante el Reactivo Fenton Modificado* — El procedimiento ha sido asimismo descrito en comunicaciones anteriores [3, 4]. Una vez frío el mineralizado se añaden unas gotas de solución 40% de NaOH hasta indicios de precipitación de Fe(OH)₃, añadiendo HCl conc. a continuación hasta alcanzar una concentración 2M. La solución junto a los líquidos de lavado se reúnen en el embudo acoplado a la columna.

SEPARACIÓN DEL CADMIO

Los mineralizados en medio 2M en HCl son pasados lentamente (1 gota cada dos segundos aproximadamente) a través del lecho aniónico, despreciando el eluato.

Una vez que toda la disolución ha pasado por la columna se continua la elución con 25 ml de HCl 2M y 50 ml de HCl 1M. Se añade 1 ml de agua y se permite que eluyan las 10 primeras gotas tras lo cual se comienza la recolección del eluato resultante de pasar sucesivamente y por este orden: 10 ml de KOH 0.5M; 5 ml de H₂O; 5 ml de HNO₃ 1M y 15 ml de H₂O (liberación del Cd(II)).

La resina se regenera por paso de unos 15 ml de KOH 0.1M; 250 ml de H₂O y 15 ml de HCl 2M.

DETERMINACIÓN ESPECTROFOTOMÉTRICA DE CADMIO

Una vez recogido el eluato final en un embudo de 50 ml se añaden 5 ml de NaOH 40% y se extrae el Cd(II) con porciones de 5 ml de solución standard de

ditizona en Cl_4C , (solución 0.002%) durante dos minutos, hasta que el refinado orgánico resultante no manifieste color rosado.

Se reunen los extractos y se llevan a un volumen adecuado (10, 25 ml, en función de la cantidad de Cd(II)) midiendo su absorbancia a 520 nm, en células de 1.0 cm frente a Cl_4C como referencia (si las soluciones mostrasen turbidez deben ser filtradas o centrifugadas previamente a la medida fotométrica).

3 — RESULTADOS

PUESTA A PUNTO DE LOS MÉTODOS DE MINERALIZACIÓN

Los métodos de mineralización habían sido ya puestos a punto y comprobada su eficacia en ocasiones anteriores [3, 4], por lo que ahora únicamente se comprobaron las posibles pérdidas de Cd(II) durante los procesos y la reproducibilidad de los valores por cada método obtenidos.

Con estos fines se realizaron experiencias en las que se medían frente a blancos de reactivos otros con adiciones de diversas cantidades de Cd(II), sometiendo ambos a todo el proceso experimental descrito. Los resultados a partir de mineralizados con la mezcla sulfonitricoperclórica arrojaban recuperaciones del orden del 86% y buena reproducibilidad y en el caso de mineralizados Fenton, la recuperación era del 83% y la reproducibilidad algo inferior.

En el caso de estos últimos mineralizados (Reactivo Fenton) fueron llevadas a cabo experiencias en este mismo sentido, midiendo el Cd recuperado por medio de A.A.S., sin manipulación de los mineralizados. Los datos obtenidos arrojaban errores no superiores al 6%. Esta aparente contradicción quedó justificada pues, como se discutirá posteriormente, durante el proceso de separación en la resina se cometen errores del orden del 8-10%, por lo que los resultados de absorción atómica son representativos de las pérdidas de Cd(II) en la manipulación y mineralización de las muestras, pérdidas, por otra parte aceptables en los niveles de concentración manejados, por lo que ambos métodos de mineralización fueron aceptados como satisfactorios.

Para las experiencias del estudio de porcentaje de recuperación se utilizó una muestra de CMC-Na, previamente analizada por medio de polarografía de

impulsos en el Departamento de Química Analítica de la Facultad de Ciencias Químicas de la Universidad de Madrid, cuyo contenido en Cd era 0.04 ppm (cantidad despreciable con respecto a las cantidades de Cd(II) utilizadas como adición de standard en dichas experiencias).

Los resultados por otra parte, fueron enteramente análogos tanto en presencia como en ausencia de material orgánico, por lo que se descarta cualquier tipo de influencia de la matriz.

CURVA DE CALIBRADO

Las medidas fueran efectuadas, al menos, por triplicado, a 520 nm y utilizando un volumen total de 25 ml. La gráfica obtenida (figura 1) obedece la

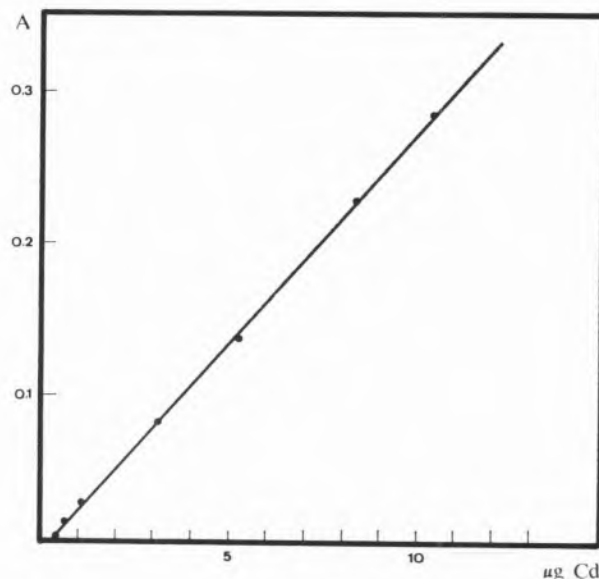


Fig. 1

Curva de calibrado para la determinación espectrofotométrica de Cd con ditizona (volumen final de las soluciones orgánicas 25 ml)

ley de Beer en un rango aceptable de concentraciones. No obstante la sensibilidad puede lógicamente aumentarse reduciendo el volumen final de las soluciones y así utilizando un volumen total de 10 ml se obtiene la gráfica de la figura 2 en la se aprecia una lógica merma en el rango de utilización. En estas condiciones el límite de detección se sitúa aproximadamente en 0,15 µg de Cd(II) (lo que supone 0.02 ppm para ataques de 10 g de muestra), el límite superior de determinación aparece para unos 0.70 µg.

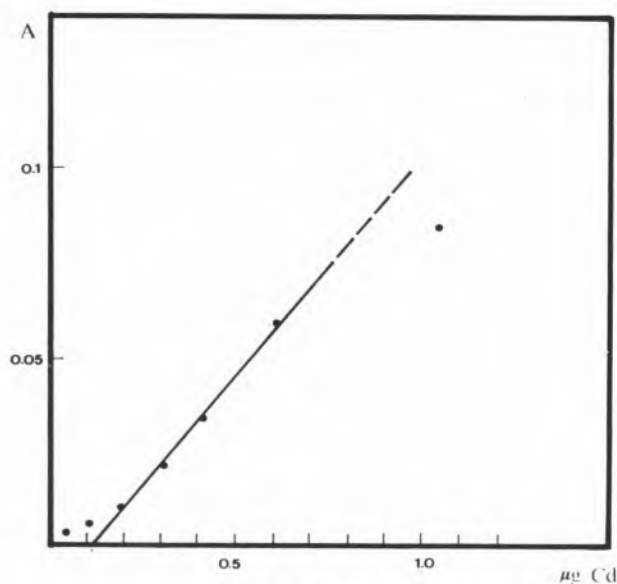


Fig. 2

Curva de calibrado para la determinación espectrofotométrica de Cd con ditizona (volumen final de las soluciones orgánicas 10 ml)

Para el establecimiento del límite de detección se utilizó el criterio 2σ del fondo.

PUESTA A PUNTO DEL PROCEDIMIENTO DE SEPARACIÓN DEL CADMIO

El problema de la separación del Cd(II) del resto de los iones metálicos que puedan acompañarle en el mineralizado se estudió fundamentalmente para ataques mediante el reactivo Fenton ya que, los ataques con mezclas ácidas han sido ya ampliamente utilizados y descritos sus resultados en la bibliografía y además, la cantidad de Fe(II) en los ataques Fenton es considerablemente mayor (18 mg aproximadamente) a la existente en las muestras y macrocomponente inorgánico en los mineralizados (como Fe(III)) finales, con conocidas propiedades oxidantes y coprecipitantes, en las condiciones óptimas de extracción del cadmio con ditizona.

Se comprobó experimentalmente que el Fe(III) no resulta retenido sino en muy pequeña proporción por la resina y que esta pequeña cantidad puede ser eliminada por paso de unos 150 ml de HCl 2M, pero que resulta mucho más rápido y efectivo pasar una pequeña cantidad de HCl 2M (25 ml) y posteriormente HCl 1M (50 ml).

El siguiente paso consistió en el establecimiento de las condiciones para la recuperación del Cd(II) fijado

en la resina. Con estos fines se realizaron experiencias en las cuales se hacían pasar cantidades de Cd(II) en un volumen de 50 ml de HCl 2 M por la resina y, a continuación, las cantidades citadas de HCl 2 M y 1 M y, finalmente, cantidades variables de H₂O, HNO₃ y KOH, determinando espectrofotométricamente (según el procedimiento descrito) el Cd(II) presente en los eluatos. Los resultados obtenidos mostraron que para cantidades de KOH 0.5M = 10 ml; H₂O = 5 ml; HNO₃ 1M = 5 ml y H₂O = 15 ml, aproximadamente el 92% del Cd(II) era recuperado, no suponiendo una mejora apreciable el aumento de alguna o todas estas cantidades en el rendimiento de la recuperación.

Una vez finalizado el proceso de elución, en principio, no resulta necesaria una regeneración exhaustiva de la resina, sino que simplemente es necesario reconvertirla a la forma cloruro por paso de unos 15 ml de HCl 2M, sin embargo, si en las soluciones iniciales existe Hg(II), éste queda retenido junto al Cd(II) eluyéndose con más dificultad que este último, por lo que conviene regenerar la resina en la forma descrita en la parte experimental.

ESTUDIO DE INTERFERENCIAS

Según los datos de ITWANSCHIEFF [9], en las condiciones de trabajo para la extracción del Cd(II), solamente el Tl(I), Fe(II), In(III) y Ag(I) forman, parcialmente, ditizonatos primarios y Hg(II), Pt(II), Bi(III) y Pd(II), ditizonatos secundarios, así como el Co(III), Zn(II), Ni(II) y Pb(II) pueden, también, presentar algún problema.

De estos iones, Tl, In, Ag, Pt y Pd, lógicamente no han de estar presentes en cantidades significativas en las muestras consideradas y el Fe(II) no está presente al final de los ataques [3]. Se estudió por tanto el efecto producido por los iones Hg, Bi, Co, Zn, Cu y Pb, directamente y utilizando el proceso de separación propuesto.

Los resultados para diversas proporciones de los diferentes elementos estudiados han sido reunidas en la Tabla I. de estos datos podemos ver que la única interferencia significativa la supone el Hg, en cuya presencia, y aún en muy pequeñas proporciones, se aprecia la formación del complejo violeta-azul, cuya extracción resulta cinéticamente favorecida con respecto a la del ditizonato de cadmio. Para proporciones 1:1 o ligeramente superiores, el paso por la columna, resulta efectivo, pero

Tabla I

Estudio de interferencias en la determinación de Cd por espectrofotometría con ditizona y separación por cambio iónico (cantidad de Cd(II) en todas las determinaciones 5.25 μg ; volumen final de las soluciones orgánicas en todos los casos 25 ml; $\lambda = 520 \text{ nm}$; $l = 1.0 \text{ cm}$; referencia = Cl_4C)

Elemento	Cantidad añadida μg	Proporción	Cd rec. μg (a)	Cd rec. % (a)	Cd rec. μg (b)	Cd rec. % (b)
Hg(II)	5.0	1:1	5.85	—	4.65	88.5
	50.0	1:10	15.50	—	5.65	107.6
	500.0	1:100	—	—	6.80	129.5
Cu(II)	6.4	1:1	7.55	—	4.95	94.3
	63.5	1:10	—	—	4.30	82.0
	6354.0	1:1000	—	—	5.60	106.0
Pb(II)	5.0	1:1	5.0	95.2	—	—
	500.0	1:100	5.4	102.8	—	—
Zn(II)	656.3	1:100	5.7	108.6	—	—
	1312.6	1:250	5.5	104.7	—	—
Bi(III)	2100.0	1:400	5.6	106.6	—	—
Ni(II)	5.0	1:1	4.95	94.3	—	—
	50.0	1:10	5.60	106.0	—	—
	500.0	1:100	—	—	5.60	106.0
	5000.0	1:1000	—	—	6.15	117.1
Co(II)	5.0	1:1	9.85	—	—	—
	50.0	1:10	—	—	5.90	112.4
	500.0	1:100	—	—	6.05	115.2

a) μg de Cd aparentes recuperados sin pasar por la resina.

b) μg de Cd aparentes recuperados tras pasar la solución por la resina.

no ocurre lo mismo para mayores proporciones. La posible interferencia del Cu resulta difícil explicar.

En efecto, los resultados (que fueron comprobados en busca de algún error accidental) se manifiestan en este rango de valores de % de recuperación (aprox 82%) únicamente para proporciones Cd:Cu = 1:10 y no para menores ni mayores proporciones. No puede por tanto, descartarse la posibilidad de algún tipo de interferencia por parte del Cu. Sin embargo, y puesto que en el método fotométrico con ditizona utilizado, la interferencia del Cu produce indefectiblemente resultados altos, resulta difícil explicar el hecho de resultados bajos tras someter la mezcla a separación cromatográfica, exclusivamente para estas proporciones, por lo que no queremos aventurar ninguna hipótesis.

ELIMINACION DEL EFECTO DEL Hg(II) MEDIANTE COBRE METÁLICO

Un posible procedimiento, ya citado, consiste en la extracción previa del Hg(II) en medio ácido (lo que complicaría demasiado el proceso). Otra alternativa, mucho más interesante, era la propuesta por HEFLEY y JASELSKIS[8] (que ya en su trabajo advertían de la imposibilidad de separar así Hg(II) y Cd(II)), consistente en la deposición del Hg(II) sobre cobre metálico, previamente al proceso de cambio iónico.

Se realizaron diversas experiencias con disoluciones de Cd y Hg (proporción 1:100) en medio HCl 2 M, que eran mantenidas en contacto con 3-4 limaduras de Cu electrolítico, durante espacios de tiempo variables, al cabo de los cuales eran pasadas por la

columna y sometidas a todo el proceso de determinación descrito.

Los resultados obtenidos mostraron que un contacto de 60 minutos aproximadamente es más que suficiente para la completa eliminación del Hg(II), no suponiendo problema alguno el Cu(II) incorporado a la disolución.

DETERMINACIÓN DEL Cd(II) EN LAS MUESTRAS DE CMC-Na

Los resultados obtenidos por aplicación del método descrito para la determinación del cadmio en dos

muestras diferentes de CMC-Na (SNIACE S-2000) mineralizadas según los procedimientos de vía húmeda considerados, han sido reunidos comparativamente en la Tabla II.

La muestra CMC-IV mostraba originalmente una gran heterogeneidad, habiéndose encontrado, por otra parte, una mayor dispersión de resultados en todos los estudios realizados con esta muestra (determinación de otros elementos) con respecto a las restantes muestras de que se disponía (mucho más homogéneas).

Recibido 19.Março.1979

Tabla II

Determinación de Cd en CMC-Na por espectrofotometría con ditionona ($\lambda = 520 \text{ nm}$; $l = 1.0 \text{ cm}$; volumen final 10 ml; referencia Cl_2C)

Muestra	Método de (a) mineralización	Determinaciones (n.º)	Muestra (g)	Cd hallado (ppm) (b)	Valor medio (ppm)	Desv. std. (ppm)
IV	SNP	5	5.0	0.086; 0.056 0.053; 0.050 0.073	0.064	+0.015
V	SNP	5	5.0	0.074; 0.046 0.052; 0.066 0.050	0.067	+0.01
IV	Fenton	3	5.0	0.09 ; 0.04 0.025	0.05	+0.02
		2	10.0	0.05 ; 0.03		
V	Fenton	3	5.0	0.066; 0.057 0.046	0.06	+0.01
		2	10.0	0.056; 0.067		

a) SNP = muestras mineralizadas por medio de la mezcla sulfonitricoperclórica ($\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$; 1:2:1)

Fenton = muestras mineralizadas por medio del reactivo Fenton Modificado ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe(II)} + \text{ác. ascórbico}$).

b) Los valores correspondientes a las determinaciones en blanco han sido restados.

REFERENCIAS

- [1] L. FRIBERG, M. PISCATOR, G. NORDBERG., «Cadmium in the Environment», Chemical Rubber Co. Press., Cleveland, Ohio, 1971.
- [2] A. L. PAGE, F. T. BINHAM, *Residue Rev.*, **48**, 1 (1973).
- [3] R. CELA, J. A. PÉREZ-BUSTAMANTE., *An Quim.*, **74**, 612 (1978).
- [4] R. CELA, J. A. PÉREZ-BUSTAMANTE., *Afinidad.*, (en prensa).
- [5] Z. MARCZENKO., «Spectrophotometric Determination of Elements», Ellis Horwood, Chichester, 1976.
- [6] N. T. CROSBY., *Analyst.*, **100**, 761 (1975).
- [7] B. E. SALTZMAN., *Anal. Chem.*, **25**, 493 (1953).
- [8] A. J. HEFLEY; B. JASELSKIS., *Anal. Chem.*, **46**, 2036 (1974).

- [9] G. ITWANSCHIEFF., «Das Dithizon und seine anwendung in der mikro und Spuren analyse», Verlag Chemie., Weinheim, 2.ª ed., 1972.

ABSTRACT

The determination of submicroamounts of Cadmium in industrial Sodium Carboxymethylcellulose (CMC-Na), used as food additive has been carried out. Samples have been mineralized by means of the boiling mixture of concentrated HClO_4 ; H_2SO_4 and HNO_3 and, comparatively by means of the Modified Fenton's Reagent.

The determination of the level of Cd(II) in the digests, was carried out by the dithizone spectrophotometric method. Interferences have been removed by ionic exchange, previously to the analytical determination. In the given conditions, the method has good sensitivity and accuracy.

A. M. S. C. AMARAL

Laboratório Químico
Faculdade de Ciências
Universidade do Porto
Portugal



CNDO CALCULATIONS FOR SUBSTITUTED PYRIDINES

The results of CNDO type calculations for pyridine and substituted pyridines are presented; the calculated electronic densities at the ring nitrogen are compared with the experimental values obtained from the interpretation of NQR spectra. An interpretation of the ordering of the aminopyridines in the spectrochemical series is also given.

1 — INTRODUCTION

In the last years a large number of transition metal complexes using substituted pyridines as ligands has been prepared and some problems of interpretation of the experimental results have been raised, mainly regarding the ordering of the ligands in the spectrochemical series.

There has been also some interest in the study of substituted pyridines by nuclear quadrupole resonance (NQR) as this technique enables the evaluation of the effect of the substituents over the π and σ electronic densities at the heterocyclic nitrogen; the interpretation of the experimental results is usually made in terms of the approximation of TOWNES and DAILEY [1].

At the same time several methods of calculation have been published which try to simulate SCF results over a basis set including all the valence orbitals; in this paper a series of theoretical calculations on substituted pyridines is presented in order to try to interpret the above mentioned experimental results.

2 — METHOD OF CALCULATION AND RESULTS

The calculations were made using the CNDO/2 method of POPLE *et al.* [2]; the integrals in the atomic referentials were calculated by means of ROO-THAAN formulae [3]. The interatomic distances and bond angles were taken from reference [14].

In this way calculations were made for pyridine, fluoropyridines, aminopyridines, hidroxypyridines and methylpyridines. The results obtained are given in Table 1, together with the experimental values from the NQR spectra.

3 — COMPARISON WITH THE EXPERIMENTAL NQR RESULTS

The interpretation of the NQR results is currently made using the approximated theory of TOWNES and DAILEY [1]; according to this theory a model of localized orbitals is used for the heterocyclic atom. Then, in the case of the substituted pyridines, the quadrupolar effect will be determined by the 2p electrons of the heterocyclic nitrogen.

If an sp^2 hybridization is assumed the quadrupolar effect will depend both on the electronic population

Table 1
Theoretical and NQR values of the electronic charge densities

		Calculated values			Experimental values from N.Q.R.						
		q_n	q_o	q_N	q_n	q_o	q_N	q_n	q_o	q_N	
Pyridine		1.065	4.084	0.149	1.195	4.640	0.835a)	1.200	4.666	0.866c)	
Substituent	-NH ₂	2-	1.153	4.050	0.203	1.334	4.686	1.020a)	1.33	4.68	1.01d)
		3-	1.033	4.097	0.130	1.207	4.660	0.867a)	1.16	4.60	0.76d)
		4-	1.126	4.055	0.181	1.325	4.696	1.021a)	1.32	4.68	1.08d)
	-CH ₃	2-	1.096	4.075	0.171	1.219	4.644	0.863a)	1.230	4.678	0.908c)
		3-	1.050	4.095	0.145	1.193	4.638	0.831a)			
		4-	1.087	4.074	0.161	1.223	4.658	0.881a)	1.234	4.698	0.943c)
	-OH	2-	1.158	4.059	0.217						
		3-	1.032	4.092	0.124						
		4-	1.132	4.053	0.185						
	-F	2-	1.125	4.064	0.189	1.230	4.618	0.848b)			
		3-	1.043	4.082	0.125						
		4-	1.099	4.066	0.165						

q_n — π electronic charge density q_o — σ total electronic charge density q_N — charge excess at the ring nitrogen
a) Reference [6] b) Reference [8] c) Reference [10] d) Reference [9]

of the σ_2 and σ_3 hybridized atomic orbitals which contribute to the bonds between the nitrogen and the neighbouring carbons (see fig. 2) and on the electronic population of the lone pair σ_1 and on the population of the nitrogen π orbital.

Since ^{14}N has an unitary nuclear spin there will be three resonance lines which occur as two high frequency lines,

$$\nu_{\pm} = \frac{3}{4} (e^2qQ/h) (1 \pm \frac{1}{3}) \eta$$

and a low frequency line,

$$\nu_d = \nu_+ - \nu_- = \frac{1}{2} (e^2qQ/h) \eta$$

which is usually unobservable, and so the NQR experimental results will only give two quantities: the magnitude of the quadrupolar interaction e^2qQ/h and an asymmetry parameter η . In those expressions eq is the maximum principal component of the electric field gradient tensor, eQ is the nuclear quadrupole moment and e^2qQ is the quadrupole coupling constant. The asymmetry parameter η

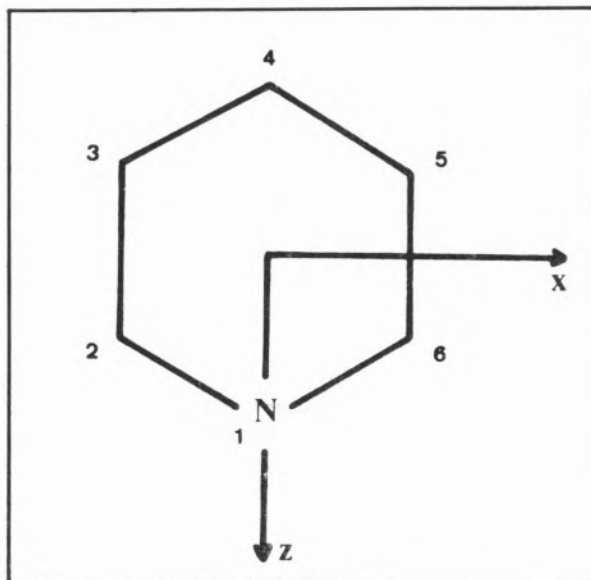


Fig. 1
The orientation of the molecular axis

measures the departure of the electronic charge distribution at the nucleus from axial symmetry.

If the $\text{C}\hat{\text{N}}\text{C}$ angle is taken as 2ϕ the hybridized valency orbitals and the lone-pair of the nitrogen are given [4] by:

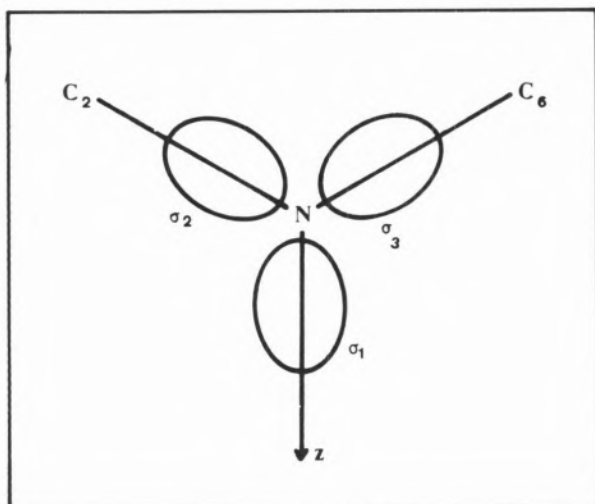


Fig. 2

The orientation of the σ orbitals

$$\pi - \text{bonding} \quad \pi = 2p,$$

$$\text{lone-pair} \quad \sigma_1 = \cot\phi \cdot (2s) + \sqrt{1 - \cot^2\phi} \cdot (2p_z)$$

$$\begin{aligned} \sigma - \text{bonding} \quad \sigma_2 &= \sqrt{(1 - \cot^2\phi)/2} \cdot (2s) - \\ &\quad - \sqrt{1/2} \cdot \cot\phi \cdot (2p_x) + \sqrt{1/2} \cdot (2p_y) \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \sigma - \text{bonding} \quad \sigma_3 &= \sqrt{(1 - \cot^2\phi)/2} \cdot (2s) - \\ &\quad - \sqrt{1/2} \cdot \cot\phi \cdot (2p_x) - \sqrt{1/2} \cdot (2p_y) \end{aligned}$$

If i_{σ_1} , i_{σ_2} , i_{σ_3} and i_n denote the excess charge due to the σ and π orbitals then the occupation numbers of the 2p nitrogen orbitals are given by:

$$n_x = 1 + \frac{1}{2}(i_{\sigma_2} + i_{\sigma_3})$$

$$n_y = 1 + i_n$$

$$n_z = (1 + i_{\sigma_1})(1 - \cot^2\phi) + (1 + \frac{1}{2}i_{\sigma_2} + \frac{1}{2}i_{\sigma_3})\cot^2\phi$$

Assuming that the electrons in these orbitals are the only cause for the electric field gradient at the nitrogen nucleus, thus disregarding the contributions from other electrons and nuclei, it can be shown [6] that:

$$|e^2q_{zz}Q| = (n_x - \frac{n_x + n_y}{2}) \cdot \frac{|e^2q_pQ|}{1 + i\epsilon}$$

$$\begin{aligned} \eta|e^2q_{zz}Q| &= |(n_x - \frac{n_y + n_z}{2}) - \\ &\quad - (n_y - \frac{n_x + n_y}{2})| \cdot \frac{|e^2q_pQ|}{1 + i\epsilon} \end{aligned}$$

With the above approximations, there is coincidence between the geometric coordinate axis, and the principal axis of the electric field gradient tensor, and eq_{zz} is identical with the largest absolute principal value of the electric field gradient tensor. Here eq_p is the contribution of a single 2p electron in a neutral nitrogen atom to the electric field gradient, i is the ionic character of the nitrogen atom and ϵ is a screening constant ($\epsilon = 0.3$ according to TOWNES and SCHAWLOW [5]) which takes into account the effect of the negative charge of the nitrogen over the expansion of the charge cloud.

However, there are only two observables and four unknowns and further approximations will be necessary. Then, the population of the lone pair ($1 + i_{\sigma_1}$) is taken as two; i_{σ_2} is assumed to be identical with i_{σ_3} even if there is no symmetry axis through the nitrogen. Taking:

$$2 = 1 + i_{\sigma_1}$$

$$i_{\sigma} = \frac{1}{2}(i_{\sigma_2} + i_{\sigma_3})$$

$$i = i_{\sigma_2} + i_{\sigma_3} + i_n$$

the above formulae will become identical with those of IKEDA *et al.* [6]:

$$\begin{aligned} |e^2q_{zz}Q| &= |1 - \cot^2\phi + (\cot^2\phi)i_{\sigma} - \\ &\quad - \frac{1}{2}(i_{\sigma} + i_n)| \cdot \frac{|e^2q_pQ|}{1 + i\epsilon} \end{aligned}$$

$$\eta|e^2q_{zz}Q| = \frac{3}{2} |i_{\sigma} - i_n| \frac{|e^2q_pQ|}{1 + i\epsilon}$$

and the determination of i_{σ} and i_n from the NQR spectra is possible.

If the $C\hat{N}C$ angle is taken as 120° then the nitrogen

hybrid orbitals will be true sp^2 orbitals and it can be shown that [7]:

$$(i_\sigma - i_n) = \frac{2}{3}\eta \cdot \frac{e^2q_{zz}Q}{e^2q_pQ}$$

$$(1 - i_\sigma) = \frac{3}{2} \left(1 - \frac{\eta}{3}\right) \cdot \frac{e^2q_{zz}Q}{e^2q_pQ}$$

According to the present calculations, the approximation that $i_{o2} = i_{o3}$ for substitution in the *meta* and *para* positions is not a drastic one. However, the same is not true for the other approximation $2 = 1 + i_{o1}$. The values of the charge excess at the heterocyclic nitrogen obtained from the NQR experimental data in terms of the Townes and Dailey theory are reported in Table 1; they vary between 0.76 and 1.08 which is obviously exaggerated. According to the theoretical calculations (Table 1) the lone pair population is about 1.5 which results in a much more reasonable value of about 0.2 being obtained for the charge excess. Thus, the exaggerated value obtained with the Townes and Dailey theory is a direct consequence of taking an exaggerated value for the nitrogen lone pair population.

It has been pointed out [8] that within the framework of the Townes and Dailey theory, with the assumption of an sp^2 hybridization, a value close to 2.0 must be given to the population of the lone pair, if sensible results are to be obtained for e^2qQ .

An alternative way is to construct the sp^2 hybrids with less 2s character for the lone pair as only the 2p electrons are considered to contribute to the quadrupolar coupling. This must be a direct consequence of ignoring any possible polarization of the 2s and inner shell orbitals: as this effect is not considered, its absence has to be compensated by assuming a too large contribution of the 2p electrons to the electric field gradient.

As for the relative values of the heterocyclic nitrogen electronic densities it can be seen from Table 1 that the decreasing order for the overall electron donation by the substituents is:



and this is in accordance with the available NQR data. On the other hand, substitution at position 3,

slightly affects the charge distribution about the ring nitrogen which is a consequence of the substituents at that position being unable to enter into charged resonance structures with nitrogen. This is again confirmed by the experimental results [6-10]. Substitution at positions 2 and 4 is clearly more effective in changing the nitrogen charge density and it is consistently found that substitution at position 2 will give a slightly higher charge density at the heterocyclic nitrogen than substitution at position 4. The decreasing order for the π electron donation by the substituents is found to be



and is seen once more that substitution at position 3 is not very effective in changing the π electronic density of the ring nitrogen.

However, regarding the influence of the substituents on the σ electronic density of the heterocyclic nitrogen the results of the theoretical calculations are at variance with the NQR results.

The NQR results will predict for substitution by NH_2 at carbons 2 and 4 an increase of the population for the nitrogen relative to pyridine which is greater than for substitution at position 3. A similar situation is obtained for substitution by CH_3 but, as expected, far less pronounced.

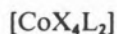
Since the main effect of NH_2 over the π electrons is a +M effect, there will be an increase of the π electronic density at the ring nitrogen when the substitution takes place at positions 2 and 4 and a small depletion of the π electronic density for substitution at position 3. Then, for the 2 and 4 aminopyridines the ring nitrogen will become less electronegative because of the negative π electronic charge and will tend to attract less the σ electrons than in pyridine while an opposite but smaller effect will take place for 3-aminopyridine. So, it is expected that for 2 and 4-aminopyridines the σ electronic population at the heterocyclic nitrogen will be smaller than for pyridine, while for 3-aminopyridine it will be somewhat higher.

This agrees with the present theoretical calculations but does not agree with the NQR results; this might be a consequence of the approximations of the Townes and Dailey theory. A similar but less pro-

nounced situation is found for the methylpyridines [9].

4 — THE AMINOPYRIDINES AS LIGANDS FOR Co(II) COMPLEXES

The analysis of the electronic spectra [11] of Co (II) complexes of the form



with

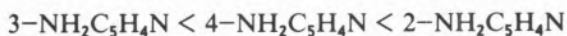
X = Cl⁻, Br⁻, I⁻ or SCN⁻

L = 2, 3 or 4-aminopyridine

has given the following ordering of the ligands in the spectrochemical series:



This agrees with the theoretical results as the order of increasing σ electronic density at the ring nitrogen is just the same and should be related to the order of increasing σ -donating capacity. As for the relative base strength of the aminopyridines it will be determined by the total ($\sigma + \pi$) electronic density at the nitrogen; the increasing order of the electronic density is:



and

pK_a [12]

2-NH ₂ C ₅ H ₄ N	6.86
2-NH ₂ C ₅ H ₄ N	6.04
4-NH ₂ C ₅ H ₄ N	9.12

It can be seen that the theoretical calculations are in agreement with the relative basicities of the 3 and 4-aminopyridines; as for the 2-aminopyridine it has been suggested [13] that there is some interaction between the protons of the amino groups and the

lone-pair electrons of the ring nitrogen atom and this might explain why it is a weaker base than the 4-aminopyridine.

5 — CONCLUSIONS

When the Townes and Dailey theory is used for the interpretation of the NQR spectra of substituted pyridines some of the factors which contribute to the electric field gradient are ignored and this includes the effect of the polarization of the 2s and of the inner shell orbitals.

As a direct result, if sensible values are to be obtained for the nuclear quadrupole coupling constant, the population of the 2p electrons of the heterocyclic nitrogen must be given rather large values since these are the only source of the electric field gradient considered in the Townes and Dailey theory. Then, the absolute values for the nitrogen charge excess become too large.

The relative values obtained for the total charge densities and for the π charge densities when the position of substitution or when the nature of the substituent are changed seem quite sensible. However, there is disagreement concerning the relative values of the σ charge densities when the theoretical values obtained from CNDO calculations are compared with the NQR values obtained with Townes and Dailey theory. It is believed that some care should be exercised when using the Townes and Dailey approximations on interpreting very small variations of charge densities as it the case with the σ -charge densities.

Received 29.March.1979

REFERENCES

- [1] TOWNES, C.H. and DAILEY, B. P., *J. Chem. Phys.*, **17**, 782 (1949).
- [2] POPLE, J. A. and SEGAL, G. A., *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
- [3] ROTHMAN, C. C. J., *J. Chem. Phys.*, **19**, 711 (1951).

- [4] GUIBÉ, L. and LUCKEN, E. A. C., *Mol. Phys.*, **10**, 273 (1966).
- [5] TOWNES, C. H. and SCHAWLOW, A. L., "Microwave Spectroscopy", McGraw-Hill Book Co., Inc., New York, 1955, p. 225.
- [6] IKEDA, R., ONDA, S., NAKAMURA, D. and KUBO, M., *J. Phys. Chem.*, **72**, 2501 (1968).
- [7] EWING, G. W., *J. Chem. Ed.*, **48**, A243 (1971).
- [8] SCHEMPP, E. and BRAY, P. J., *J. Chem. Phys.*, **49**, 3450 (1968).
- [9] MARINO, R. A., GUIBÉ, L. and BRAY, P. J., *J. Chem. Phys.*, **49**, 5104 (1968).
- [10] GUIBÉ, L. and LUCKEN, E. A. C., *Mol. Phys.*, **14**, 79 (1968).
- [11] CABRAL, J. O., *Anais Fac. Ciênc. Porto*, **47**, 25 (1964).
- [12] MATAGA, N. and MATAGA, S., *Z. Phys. Chem. N. F.*, **18**, 285 (1958).
- [13] CUMPER, C. W. N. and SINGLETON, A., *J. Chem. Soc. (B)*, 1096, 1100 (1967).
- [14] Interatomic Distances Supplement, Special Publication No. 18, The Chemical Society, London, 1965.

RESUMO

Apresentam-se os resultados de cálculos tipo CNDO para piridinas e piridinas substituídas; as densidades electrónicas calculadas para o azoto heterocíclico são comparadas com os valores experimentais obtidos a partir da interpretação dos espectros de NQR. Apresenta-se também uma interpretação da ordenação das aminopiridinas na série espectroquímica.

By J. A. N. F. GOMES

Departamento de Química
Faculdade de Ciências
4000 Porto
Portugal

And R. B. MALLION⁽¹⁾

Department of Theoretical Chemistry
University of Oxford
United Kingdom



A QUASI-TOPOLOGICAL METHOD FOR THE CALCULATION OF RELATIVE «RING-CURRENT» INTENSITIES IN POLYCYCLIC, CONJUGATED HYDROCARBONS

This paper investigates the possibility of estimating relative «ring-current» intensities in polycyclic, conjugated hydrocarbons from some simple topological features of these molecules. Such topological analyses have in the past mainly been used to correlate resonance energies and reactivities of this class of compounds. A very simple prescription is here proposed for estimating relative «ring-current» intensities and it is then successfully applied to a wide range of conjugated hydrocarbons — alternant and non-alternant, benzenoid and non-benzenoid. In the application of this prescription it is assumed that the so-called «conjugation circuits» in all Kekulé structures which may be devised for any given molecule make contributions which are additive, the size of such individual contributions being estimated from the «ring-current» effects calculated to be associated with the corresponding model-annulenes. The concept of «conjugated circuits» and the search for them are both purely topological in nature; the contribution to the various «ring-current» intensities made by each such circuit must however depend also on the area of that circuit, and on the «ring-current» intensity and ring area assumed for the related model-annulene — hence the description of this method as «quasi-topological». It is concluded that this novel method for «ring-current» estimation should be adequate, numerically, for most routine-applications of the concept and it is therefore hoped that this new approach, whilst admittedly naive, will prove a considerable convenience when more-sophisticated, quantum-mechanical calculations are not available.

1 — INTRODUCTION

Ideas about the circulation of π -electronic currents in (poly)cyclic, conjugated hydrocarbons, originally invoked in order to explain the large anisotropies of magnetic susceptibility observed in this class of compounds, have a long history in the Literature. PAULING [1], and the late Dame KATHLEEN LONSDALE [2] proposed a free-electron model for benzene, while LONDON [3] gave the first quantum-mechanical account of these properties, using an LCAO-MO theory which incorporated what have since been called «gauge-invariant» atomic-orbitals. With the development of ¹H-NMR in the mid-1950's, interest in what were by then being called «ring-currents» was revived, once it was realised [4] that these same «ring currents» could account quite naturally for the low-field chemical-shifts of the protons in planar, condensed, benzenoid hydrocarbons [5], without any essential change in the models employed. Simple extensions of the London theory, by POPE [6], MCELWINEY [7] and one of the present authors [8], give a good account [8, 9] of the experimental proton-chemical-shifts in these molecules [10], when the calculations are appropriately parametrised [11].

More-recent theories of the «ring-current» effect have been cast in terms of (coupled or uncoupled) SCF wave-functions (for bibliography, see refs. [12, 13]) and when the predictions of *these* theories have been confronted with experimental ¹H-NMR data [10] they have in general also met with gratifying, albeit qualified, success. Furthermore, although the concept of «ring-currents» has in the past been controversial [14-16], recent work by one of us [17, 18] has given strong justification for their use as an intermediate in the calculation of molecular properties (such as magnetic susceptibilities and NMR-shieldings) that depend on the current-density field. We therefore start from the proposition that the «ring-current» idea gives a satisfactory account of the way in which the π -electron system of a polycyclic, conjugated hydrocarbon reacts to an external magnetic-field.

In this paper we present a prescription for estimating the relative «ring-current» intensities in polycyclic, conjugated hydrocarbons, a prescription which

(1) Present address: The King's School, Canterbury, United Kingdom.

is based on the topological (*) features of these molecules; we shall then test this formulation by applying it to a large number of conjugated hydrocarbons — alternant and non-alternant, benzenoid and non-benzenoid, diamagnetic and paramagnetic — and by comparing the results obtained with those of more-traditional methods of estimating «ring-current» intensities, numerical values of which are available in the literature.

The graph-theoretical aspects of simple «ring-current» calculations on conjugated systems have been discussed in detail by one of us [19] and these ideas are here extended by incorporating the concept of «conjugation circuits», recently introduced by RANDIĆ [20], and independently arrived at by one of the present authors [17].

2 — THE RELEVANCE OF «CONJUGATION CIRCUITS»

The classical approach [1, 2] to the problem of calculating the currents induced in a general, conjugated hydrocarbon by an external magnetic-field is a typical application of electrical-network theory (*e.g.* refs. [25, 26]); even the simple MO-formalisms based on HMO-theory, such as that of McWEENY [7], are also amenable to an interpretation in such language, for the fundamental system of circuits and the spanning-trees of the graph representing the carbon-carbon σ -bond connectivity of the conjugated system under investigation are also of relevance in this method, as was much discussed in ref. [19] (to which the reader is referred for an explanation of the graph-theoretical terms used here).

In McWEENY'S method [7], each «circuit» [7] within an M -cyclic molecule is formed by taking an arbitrary spanning-tree [27, 19] of the molecular graph and adding to it one (and *only* one) of the M edges of the original molecular-graph that does *not* appear in the particular spanning-tree on which the calculation is being based [19]; a circuit constructed in this way is unique and, for an M -cyclic molecule, there are M such distinct circuits [19]. The effect of the magnetic field should therefore properly be considered as acting separately on M independent cir-

cuits to be found within the molecular graph. This is a direct translation into classical language of the interpretation of McWEENY'S method discussed in ref. [19].

Thus, once the *actual magnitudes* of the «ring-currents» have been estimated quantum-mechanically, a network-theoretical analysis would be useful in the calculation of any property derived from them, since the currents *per se*, of whatever magnitude, may be assumed to behave truly classically. (This point is considered in detail in the footnote on page 1421 of ref. [8]). As is well known, however, the «ring-current» intensities themselves cannot be successfully estimated classically [1, 28]. Consider, for example, the case of perylene (molecule (VII) of Figure 1); quantum-mechanical estimates of the «ring-current» intensity in the central ring predict a value [29-31, 9] of *ca.* $\frac{1}{4}$ of the benzene «ring-current», while classically one might expect [1] an intensity in this ring more nearly equal to the benzene one. The contrast between classical and quantum-mechanical behaviour is more dramatically emphasised by the fact that, classically, *no paramagnetic currents can be predicted*. It is evident, therefore, that classical laws of independent behaviour of individual circuits, and consequent additivity of the magnetic induction arising from composite circuits, cannot be translated into a quantum-mechanical formalism, as far as the calculation of «ring-current» *magnitudes* is concerned. This conclusion is strengthened by the work of MADDOX and McWEENY [28] and BAER *et al.* [32]; the latter workers showed by means of a one-dimensional electron-gas model in a periodic potential that the induced current in monocyclic annulenes depends not only on (of course) the ring area but also on whether the number of maxima possessed by the periodic potential around the ring is a multiple of 4, or 2 plus a multiple of 4.

Other workers [33-36] simultaneously discovered the dramatically contrasting magnetic-properties of $[4n]$ - and $[4n+2]$ -annulenes, and the relative stabilities of these two types of systems have also been investigated [35, 37, 38]. There have since been attempts to regard pyracylene (XV) and some of its isomers as «perturbed» $[12n]$ -annulenes [39, 40]; this model remains, however, controversial [41, 42].

Now RANDIĆ [20] has recently correlated the resonance energy of benzenoid hydrocarbons with the

(*) We use the term «topological» in this paper to describe any property that may be derived from the graph which represents the carbon-atom, σ -bond connectivity of the planar, conjugated hydrocarbon in question. For further discussion on the use of this adjective in a chemical context, see refs. [21-24].

number of circuits, in the various Kekulé-structures that may be devised for such molecules, that consist entirely of alternating single- and double bonds — circuits which Randić refers to as «conjugated circuits». This dissection appears to allow a localisation of the resonance energy — *i.e.* a decomposition of the resonance energy into individual contributions from the various rings which constitute the molecule. In RANDIĆ'S analysis [20], the contribution from each «conjugated circuit» was obtained by fitting the circuit-count to calculated resonance-energies for a number of reference compounds. In view of the network-theoretical analysis outlined above, it is possible that Randić's concept of «conjugation circuits» might be a factor determining the magnetic properties of a molecule, as well as its ground-state energy. Now a property which is «local» in character («local», that is, to each *ring*) and from which other magnetic properties may be calculated [18], is the very «ring current» which we have been discussing. Hence, we now attempt to correlate «ring-current» intensities in polycyclic, conjugated hydrocarbons with the «conjugation circuits» extant in their various Kekulé-structures. In order to minimise the number of arbitrary assumptions involved in estimating the contribution to the various «ring-current» intensities arising from each «conjugated circuit», and to avoid having to fit our circuit-count expressions to other computed quantities, we make use of the systematic calculations of BAER *et al.* [32] concerning the «ring-currents» in $[4n]$ - and $[4n+2]$ -annulenes. These calculations, which are based on a free-electron, one-dimensional model involving a periodic potential, are the only systematic ones available for the whole series of the annulenes, there being difficulties with the use of more-realistic quantum-mechanical methods for $[4n]$ -annulenes [32, 17]. We also make a correction for the fact that the actual area enclosed by a particular «conjugation circuit» comprising a given number (N) of carbon atoms will in general be different from that of the regular polygon of N sides assumed for the corresponding model-annulene; the magnetic effect is taken to be proportional to the true area of the circuit — as indeed it is, both classically [1, 2] and in simple quantum-mechanical calculations [3, 6-9, 19, 34, 43-47].

3 — PRESCRIPTION FOR CALCULATING «RING-CURRENTS»

By virtue of the discussion in § 2, it is assumed in this prescription that the effect of the magnetic field on a molecule is felt independently by every one of the various «conjugation circuits» which are extant in each Kekulé-structure; as far as the magnetic properties are concerned, an individual Kekulé-structure may be regarded as a superposition of its constituent «conjugation circuits», the effects of which are simply additive. The system of «ring currents» in the actual molecule is then obtained by finally averaging the contributions from individual Kekulé-structures over all possible Kekulé-structures which can be devised for the molecule as a whole. Accordingly, the method proposed here for estimating the relative «ring-current» intensities in a given molecule is based on the following postulates:

- (i) The method of BAER *et al.* [32] gives reliable estimates of the relative «ring-current» intensities in regular annulenes, when an amplitude of 3.60 eV (*ca.* 348 kJ mol⁻¹) is taken for the harmonic potential that occurs in their calculations [17].
- (ii) A «conjugation circuit» within a given Kekulé-structure of an arbitrary, planar, polycyclic, conjugated hydrocarbon is a circuit that consists entirely of alternating single- and double bonds [20].
- (iii) If at least one bond of a particular ring forms a part of a given «conjugation circuit», this ring shall be said to «participate» in that «conjugation circuit».
- (iv) The «ring-current» intensity in any particular ring of such a polycyclic hydrocarbon receives a non-zero contribution from each «conjugation circuit» that occurs in all the various Kekulé-structures that can be devised for the molecule as a whole, *provided that* the ring in question *participates* in that «conjugation circuit». These contributions are strictly additive. If the ring in question *does not participate* in a specific «conjugation circuit», that particular «conjugation circuit» makes no contribution to the «ring-current» intensity in the ring under discussion.
- (v) This non-zero contribution to the «ring-current» intensity in a given ring from an indivi-

dual «conjugation circuit» comprising N bonds is equal to the «ring-current» intensity calculated (via (i), above) to be associated with a model $[N]$ -annulene, except for a correction which takes into account the difference between the area of the model $[N]$ -annulene and the actual area of the «conjugation circuit» in question; in applying this correction it is assumed that «ring-currents» are proportional to ring areas. Any one, specified, «conjugation circuit» contributes equally in this manner to the intensities of the «ring-currents» in *all* the rings that participate in it.

(vi) The relative «ring-current» intensity in a given ring may finally be obtained by averaging all such contributions (including the zero ones) over the total number of Kekulé-structures possessed by the complete molecule.

Consistent with the rule (v), the «ring-current» contribution due to the m th conjugated circuit, of N sides and area $A^{(m)}$, is taken to be proportional to the quantity $J^{(m)}$, where

$$J^{(m)} = J_N \times \frac{A^{(m)}}{A_N} \quad (1)$$

in which J_N and A_N are, respectively, the «ring-current» intensity and the ring area associated with an idealised, regular, planar $[N]$ -annulene (see Table 1). By rules (iv) and (vi), the relative «ring-current» intensity, J_r , in a given ring r , is then

$$J_r = \frac{1}{K} \sum_{\text{All «conjugation circuits» in which ring } r \text{ participates}} J^{(m)} \quad (2)$$

where K is the total number of Kekulé structures that may be devised for the molecule as a whole; the summation runs over all «conjugation circuits», n , in which the ring r participates and all Kekulé structures are to be considered, one at a time.

4 — ILLUSTRATION, TESTING, AND EVALUATION OF THE NEW «RING-CURRENT» PRESCRIPTION

As an example, we apply this prescription to naphthalene. The first step is to draw all possible Kekulé-structures and find the «conjugation circuits» in each of them. By equation (2), the «ring-current»

Table 1
Ring Areas^a and «Ring-Current» Intensities^b for Regular Annulenes, Calculated by the Method of Baer et al. [32]^c.

Number of Bonds (N)	Ring Area ^a (A_N)	«Ring Current» ^b (J_N)
4	0.385	- 2.189
5	0.662	—
6	1	1
7	1.339	—
8	1.858	- 1.273
10	2.962	+ 0.721
12	4.309	- 0.691
14	5.902	+ 0.375
16	7.740	- 0.375
18	9.823	+ 0.165
20	12.151	- 0.1 ^d

^a) Expressed as a ratio to the area of a standard benzene-hexagon.

^b) Expressed as a ratio to the benzene «ring-current» intensity calculated, by the same method [32], for benzene.

^c) With the parametrisation described in § 3.

^d) (Extrapolated).

intensity in a particular ring of the molecule is then obtained by adding the contributions $J^{(m)}$ (equation (1)) from all the «conjugation circuits» in which that ring participates. For naphthalene, $K = 3$ and the «conjugation circuits» are shown in fig. 1. It is clear that, by symmetry, the «ring-current» intensi-

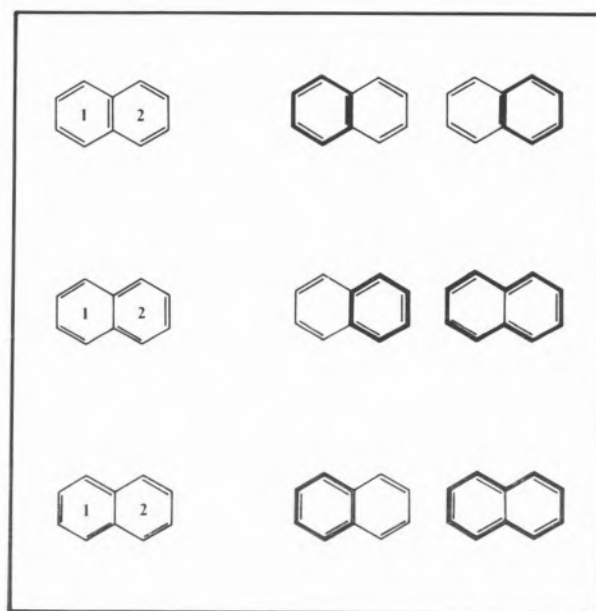


FIG. 1

Table 2
«Ring Currents», and Related Quantities, Estimated by Various Methods

Molecule	Ring	London-Pople-McWeeny «Ring-Current» Intensity ^a	«Integrated π -Electron Current» Intensity ^b	«Ring Current» Estimated by Present Prescription ^c
Benzene (I)		1	1	1
Naphthalene (II)	A	1.09 ^d	1.07	0.99
Anthracene (III)	A	1.08 ^e	1.05 (0.96)	0.84
	B	1.28	1.28 (1.32)	1.08
Phenanthrene (IV)	A	1.13 ^e	1.13	1.07
	B	0.97	0.95	0.86
Pyrene (V)	A	0.96 ^f	0.94	0.80
	B	1.33	1.34	1.20
3,4 Benzopyrene (VI)	A	1.21 ^g	—	1.01
	B	1.29	—	1.15
	C	0.85	—	0.61
	D	1.30	—	1.18
	E	1.08	—	0.94
Perylene (VII)	A	0.97 ^h	1.03	0.99
	B	0.24	0.22	0
Zethrene (VIII)	A	0.37 ⁱ	—	0
	B	0.87	—	0.99
	C	0.92	—	0.99
Peropyrene (IX)	A	1.03 ^j	—	0.80
	B	1.45	—	1.34
	C	1.33	—	1.18
Diphenyl (X)	A	0.94 ^k	0.96	1
Biphenylene (XI)	A	0.25 ^k	0.40	0.27
	B	-1.81	-1.76	-1.79
Azulene (XII)	A	1.07 ^l	1.03	0.49
	B	1.15	1.28	0.49
Acenaphthylene (XIII)	A	0.93 ^k	0.94	0.99
	B	0.11	-0.14	0
Fluoranthene (XIV)	A	0.99 ^m	1.00 (1.02)	0.99
	B	0.05	-0.04 (- 0.02)	0
	C	0.86	0.89 (0.97)	1.00
Pyracylene (XV)	A	-0.39 (+ 0.31) ⁿ	-0.20 (+ 0.56)	0.29
	B	-2.32 (- 1.01)	-2.16 (- 0.74)	-0.64

^a) «Ring-Current» intensities (expressed as a ratio to the «ring-current» intensity calculated, by the same method, for benzene) by the London-Pople-McWeeny method [6-8], taken from a variety of literature sources. Figures in parenthesis are from the iterative calculation described in ref. [41]. A positive entry indicates a diamagnetic current; a negative entry signifies a paramagnetic current.

^b) «Integrated π -electron current-densities» by the method of COULSON *et al.* [12]. For easy comparison with the other two columns of this Table the values here (which, except for those in parentheses, are taken from ref. [12]) are given as ratios to the «integrated π -electron current-density» calculated, by the same method, for benzene ($e^2B/2m_e \times 0,946$ A nm) [17]. The results in parentheses are from an unpublished, iterative calculation by the present authors, in which resonance integrals between pairs of σ -bonded carbon-atoms have been made self-consistent with the corresponding bond-orders. (A positive entry indicates a diamagnetic current; a negative entry denotes a paramagnetic current.)

^c) «Ring-Current» estimates obtained *via* equations (1) and (2) and the data of Table 1. A positive entry indicates a diamagnetic current; a negative entry signifies a paramagnetic current.

^d) Refs. [7, 29, 19]. ^e) Ref. [29]. ^f) Refs. [29, 30, 9]. ^g) Refs. [30, 44]. ^h) Refs. [30, 9]. ⁱ) Refs. [19, 47]. ^j) Ref. [31]. ^k) Ref. [12].

^l) Ref. [6]. ^m) Ref. [45]. ⁿ) Refs. [41, 12].

ties in the two rings, 1 and 2, of naphthalene will be equal and, by equations (1) and (2), they are:

$$J_{1,2} = \frac{1}{3} \left\{ (2 \times 1 \times \frac{1}{1}) + (2 \times 0.721 \times \frac{(1+1)}{2.962}) \right\} = 0.99$$

(to 2 significant figures)

— *i.e.*, each ring receives a «[6]-annulene» contribution (twice) and a «[10]-annulene» contribution (twice). This result is to be compared with the 1.09 obtained *via* the Hückel-London-Pople-McWeeny approaches [3, 7, 29, 19, 34] and the value of 1.07 which COULSON *et al.* [12] reported for their so-called «integrated π -electron current». Equations (1) and (2) and postulates (i)-(vi) were applied to the 15 conjugated hydrocarbons shown in fig. 2; the results are shown in Table 2 where the corresponding «ring-current» intensities calculated by more-conventional methods are also reproduced, for comparison.

By and large, a very reasonable qualitative agreement is observed with the results of conventional methods of calculation, particularly as far as the condensed, benzenoid hydrocarbons are concerned, and several important details of «ring-current» distribution in these molecules displayed in the more-traditional «ring-current» calculations are properly reproduced by the present prescription. For example:

- (i) The relative order of «ring-current» intensities within a given molecule is correctly predicted for all the condensed, benzenoid hydrocarbons treated. This is true even of the carcinogen 3,4-benzopyrene (VI) with five symmetrically-non-equivalent rings, where the smallest current is correctly predicted to be in the «K-region» ring, ring C.
- (ii) Full quantum-mechanical «ring-current» calculations predict [31] that the central ring (B) in peropyrene (IX) bears a much larger «ring-current» than does the (formally) analogous central ring (B) in perylene (VII), which is similarly condensed, with four surrounding rings. One of us [31] has intuitively and heuristically rationalised this observation by invoking the well known fact that the central bonds in perylene, connecting the two naphthalenic units,

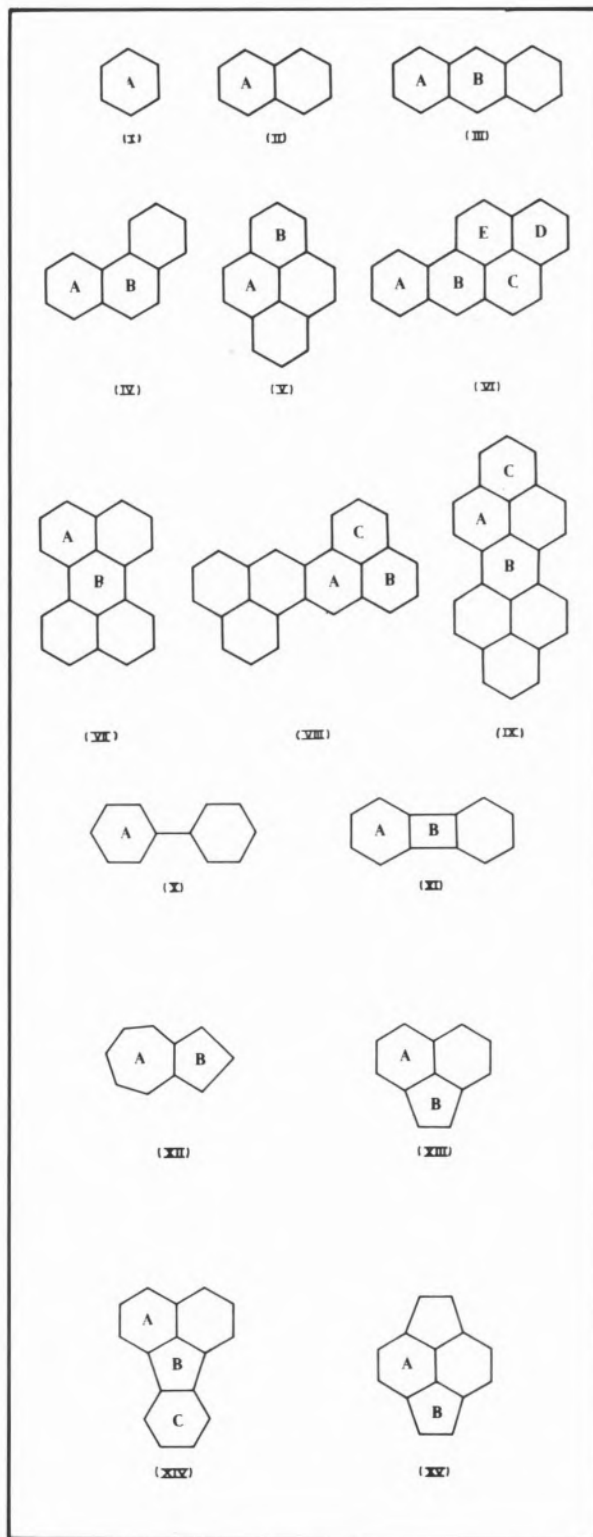


FIG. 2

never appear other than as single bonds in any of the several Kekulé-structures which can be devised for the molecule as a whole; in per-

pyrene, however, there is no such «bond fixation» and hence, in this molecule, *all* bonds in the central ring necessarily participate fully in the conjugation between the upper and lower halves of the molecule. This interpretation is fully supported by the prescription we are proposing in this paper (*).

- (iii) Zethrene (VIII), in which there is also such «bond fixation» [19, 46] in the central rings (*A*), is predicted to bear «ring-currents» which are *all* smaller in intensity than the benzene value, that in the central ring being the smallest.

Those molecules considered that are alternant, but not condensed, benzenoid hydrocarbons ((X) and (XI)) are predicted to bear «ring currents» which are nicely in accord with the corresponding values calculated by quantum-mechanical methods. It should, in all fairness, be pointed out, however, that, in view of what we shall say below concerning strongly paramagnetic molecules, it is very likely that the extremely good agreement amongst the variously calculated «ring-current» intensities for biphenylene (XI), whilst gratifying, is probably fortuitous. As for the non-alternant hydrocarbons considered ((XII)-(XV)), the agreement is disappointing for azulene (XII) (particularly as the molecule is unambiguously diamagnetic in both rings) but encouraging for acenaphthylene (XIII) and fluoranthene (XIV) in which, for the latter two hydrocarbons, the quantum-mechanical predictions of a very low «ring-current» intensity in the five-membered rings, *B*, are confirmed. The two quantum-mechanical calculations quoted in Table 2 differ on whether this small «ring-current» is diamagnetic or paramagnetic, while the present prescription does not entertain the notion of a «ring-current» of *any* type in these rings, for the rings in question never participate in any conjugated circuits. In the case of the one non-alternant molecule studied that has paratropic [13] regions (pyracylene (XV)), the «ring-current» estimates obtained on the basis of the present prescription correlate better with the results of iterative quantum-mechanical calculations (in which resonance integrals between σ -bonded car-

(*) The strikingly different «ring-current» intensities in the central rings (*B*) of perylene (VII) and peropyrene (IX) have also been explained, *via* a superficially very different approach, by one of the present authors and HAIGH [46] who make appeal to a molecular-orbital argument based on perturbation theory.

bon-atoms have been made iteratively self-consistent with respect to the corresponding, calculated π -bond-orders) than with the predictions of quantum-mechanical calculations in which this refinement has not been made. This is mildly surprising since, as we [41, 17, 42] and others [13, 48, 49] have previously pointed out and rationalised [41, 42] (and as is well illustrated by the figures for pyracylene quoted in Table 2), quantum-mechanically predicted «ring-current» intensities for strongly paramagnetic systems are extremely sensitive to whether or not the wave-function used to calculate them has been made iteratively self-consistent with respect to resonance integrals and calculated bond-orders.

5 — CONCLUSION

On the strength of the above tests, it seems fair to conclude that when no elaborate quantum-mechanical calculations are available for a particular conjugated, polycyclic hydrocarbon, the procedure described in § 3 and illustrated and evaluated in § 4 represents a rapid method of obtaining estimates of «ring-current» intensities reliable enough to be used in the qualitative or semi-quantitative prediction of π -electron magnetic-susceptibilities and $^1\text{H-NMR}$ chemical-shifts.

ACKNOWLEDGEMENTS

We thank Dr. P. W. Atkins (Lincoln College, Oxford) for helpful discussions, and we are grateful to the Instituto Nacional de Investigação Científica of Lisbon, Portugal (J.A.N.F.G.) and the Governing Body of Christ Church, Oxford (R.B.M.) for financial support.

Received 8 June 1979

REFERENCES

- [1] L. PAULING, *J. Chem. Phys.*, **4**, 673 (1936).
- [2] K. LONSDALE, *Proc. Royal Soc. (London)*, **A159**, 149 (1937):
- [3] F. LONDON, *Comptes Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **205**, 28 (1937); *J. Physique Radium (7^e)*, **8**, 397 (1937); *J. Chem. Phys.*, **5**, 837 (1937).
- [4] J. A. POPLE, *J. Chem. Phys.*, **24**, 1111 (1956).
- [5] H. J. BERNSTEIN, W. G. SCHNEIDER and J. A. POPLE, *Proc. Royal Soc. (London)*, **A236**, 515 (1956).
- [6] J. A. POPLE, *Mol. Phys.*, **1**, 175 (1958).
- [7] R. McWEENEY, *Mol. Phys.*, **1**, 311 (1958).
- [8] R. B. MALLION, *Mol. Phys.*, **25**, 1415 (1973).
- [9] C. W. HAIGH, R. B. MALLION and E. A. G. ARMOUR, *Mol. Phys.*, **18**, 751 (1970).

- [10] C. W. HAIGH and R. B. MALLION, *J. Mol. Spectrosc.*, **29**, 478 (1969); *Mol. Phys.*, **18**, 737 (1970).
- [11] R. B. MALLION, *Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy in Molecular Biology*: (Proceedings of the 11th Jerusalem Symposium on Quantum Chemistry and Biochemistry), ed. B. Pullman (Reidel, Dordrecht, 1978), pp. 183-191.
- [12] C. A. COULSON, J. A. N. F. GOMES and R. B. MALLION, *Mol. Phys.*, **30**, 713 (1975).
- [13] H. W. VOS, C. MACLEAN and N. H. VELTHORST, *Mol. Phys.*, **35**, 329 (1978).
- [14] H. F. HAMEKA, *J. Chem. Phys.*, **37**, 3008 (1962).
- [15] J. L. MUSER, *J. Chem. Phys.*, **43**, 4081 (1965); *Adv. Magn. Resonance*, **2**, 177 (Appendix B) (1966); *J. Chem. Phys.*, **46**, 1219 (1967).
- [16] J. M. GAIDIS and R. WEST, *J. Chem. Phys.*, **46**, 1218 (1967).
- [17] J. A. N. F. GOMES, D. Phil Thesis, University of Oxford, 1976; *Mol. Phys.* (1980).
- [18] P. W. ATKINS and J. A. N. F. GOMES, *Mol. Phys.*, **32**, 1063 (1976).
- [19] R. B. MALLION, *Proc. Royal Soc. (London)*, **A341**, 429 (1975); *Chem. Phys. Letters*, **36**, 170 (1975).
- [20] M. RANDIĆ, *Chem. Phys. Letters*, **38**, 68 (1976); *J. Amer. Chem. Soc.*, **99**, 444 (1977); *Tetrahedron*, **33**, 1905 (1977).
- [21] R. B. MALLION and D. H. ROUVRAY, *Mol. Phys.*, **36**, 125 (1978).
- [22] C. A. COULSON, B. O'LEARY and R. B. MALLION, *Hückel Theory for Organic Chemists* (Academic Press, London, 1978), pp. 29-31 and Appendix A (pp. 148-150).
- [23] D. H. ROUVRAY, *Chemical Applications of Graph Theory*, ed: A. T. Balaban (Academic Press, London, 1976), chap. 7 (pp. 175-221).
- [24] I. GUIMAN and N. TRINAJSTIĆ, *Croatica Chem. Acta*, **47**, 507 (1975).
- [25] H. J. CARLIN and A. B. GIORDANO, *Network Theory* (Prentice-Hall, New Jersey, 1964).
- [26] W.-K. CHEN, *Applied Graph Theory* (North Holland, Amsterdam, 1971).
- [27] J. GAYOSO and A. BOUCEKINE, *Comptes Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **C272**, 184 (1971).
- [28] I. J. MADDOX and R. McWEENY, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2353 (1962).
- [29] N. JONATHAN, S. GORDON and B. P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, **36**, 2443 (1962).
- [30] J. D. MEMORY, *J. Chem. Phys.*, **38**, 1341 (1963); *Biochim. Biophys. Acta*, **66**, 168 (1963).
- [31] R. B. MALLION, *J. Medicinal Chem.*, **14**, 824 (1971).
- [32] F. BAER, H. KUHN and W. REGEL, *Z. Naturforsch.*, **22a**, 103 (1967).
- [33] J. A. POPE and K. G. UNTCH, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 4811 (1966).
- [34] L. SALEM, *The Molecular-Orbital Theory of Conjugated Systems* (W. A. Benjamin, Reading, Massachusetts, 1966).
- [35] H. C. LONGUET-HIGGINS, *Aromaticity* (Special Publication No. 21, The Chemical Society, London, 1967), pp. 109-111.
- [36] F. SONDEHEIMER, *Accounts Chem. Res.*, **5**, 81 (1972).
- [37] I. GUTMAN, J. V. KNOP and N. TRINAJSTIĆ, *Z. Naturforsch.*, **29b**, 80 (1974).
- [38] M. COCORDANO, *Comptes Rend. Acad. Sci. (Paris)*, **C284**, 441 (1977).
- [39] B. M. TROST, G. M. BRIGHT, C. FRIHART and D. BRITTELLI, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 737 (1971).
- [40] B. M. TROST and P. L. KINSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **97**, 2438 (1975).
- [41] C. A. COULSON and R. B. MALLION, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 592 (1976).
- [42] J. A. N. F. GOMES and R. B. MALLION, *J. Org. Chem.*, in press.
- [43] R. B. MALLION, *J. C. S. Perkin II*, 235 (1973).
- [44] R. B. MALLION, *Biochimie*, **56**, 187 (1974).
- [45] R. B. MALLION, *J. Mol. Spectrosc.*, **35**, 491 (1970).
- [46] C. W. HAIGH and R. B. MALLION, in preparation.
- [47] C. W. HAIGH and R. B. MALLION, *Mol. Phys.*, **18**, 767 (1970).
- [48] G. EGE and H. VOGLER, *Mol. Phys.*, **30**, 1511 (1975).
- [49] T. NAKAJIMA and S. KOHDA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **39**, 804 (1966).

RESUMO

Neste artigo são exploradas as possibilidades de estimar as intensidades relativas das «correntes de anel» em hidrocarbonetos conjugados policíclicos, a partir da simples caracterização topológica das moléculas. Análises topológicas deste tipo têm, no passado, sido usadas principalmente para correlacionar energias de ressonância e reactividades desta classe de compostos. Propõe-se agora uma prescrição muito simples para estimar intensidades relativas de «correntes de anel» e faz-se aqui a sua aplicação a um apreciável número de hidrocarbonetos de vários tipos — alternantes ou não, benzenóides ou não.

Consideram-se as contribuições, supostas aditivas, de todos os chamados «circuitos conjugados» em todas as estruturas de Kekulé que podem ser escritas para a molécula; a grandeza destas contribuições é estimada directamente das «correntes de anel» calculadas para os anulenos modelo associados aos «circuitos conjugados». O conceito de «circuito conjugado» e o processo de os encontrar são de natureza puramente topológica; a contribuição para as várias «correntes de anel» que é proveniente de cada circuito deve contudo depender também da área desse circuito e da intensidade da «corrente de anel» e área de anel consideradas para o anuleno — daí a descrição deste método como quase topológico.

Conclui-se que o método aqui proposto para a estimativa de «correntes de anel» deve ser apropriada para a grande maioria das aplicações de rotina; ainda que se admita o seu simplismo, espera-se que este novo método se mostre muito conveniente quando não se disponha de resultados de cálculos por processos mais sofisticados de mecânica quântica.



A QUALITATIVE π — MOLECULAR ORBITAL RATIONALE FOR HEXACOORDINATED DINITROGEN — AND ISONITRILE-DERIVED COMPLEXES WITH METAL-NITROGEN AND METAL-CARBON MULTIPLE BONDS

The application of Walsh type diagrams to the ligating moieties L and L' in complexes of the general types trans-[MLL'P₄J]ⁿ⁺ (M=Mo, W; L and/or L'=N₂, CNR, CNHR, CNR'R) and trans-[MXLP₄J]ⁿ⁺ (M=Mo, W; L=N₂H, N₂R', N₂HR', N₂H₂; X=monoanionic ligand such as halide or HSO₃, P=phosphine or arsine ligand) allows the prediction of their geometries and the building up of π -MO schemes for these and related complexes with dinitrogen and/or other isoelectronic ligands (CO, CN, NCR). They provide a rationalization for the chemical and physical properties of those ligands and for the variable multiple bond characters of the metal-carbon and metal-nitrogen bonds.

1 — GEOMETRY PREDICTIONS

The geometry of simple molecules in their ground and excited states has been rationalised by the semi-empirical and semi-quantitative Mulliken-Walsh model [1,2] which uses the basic assumption that molecular geometry is mainly determined by the number of valence electrons occupying the molecular orbitals. Tests have been made on this model, refinements proposed [3,4], and its usefulness is still widely recognised. A plot of a loosely defined function (canonical orbital energies of *ab initio* SCF type calculations, Hückel eigenvalues and other quantities have been proposed) which may have the general designation of «orbital energy»[3] against an angular variable which characterises the geometry of each class of molecules (*e.g.*, H \hat{A} B angle in HAB, A \hat{A} H in HAAH, angle of HAH plane with AB direction in H₂AB, etc.) constitutes the respective correlation diagram, the basis for the geometrical predictions.

Related diagrams have been presented more recently by GIMARC [5] for the hydrogenated species HAB and H₂AB (figs. 1-4), based on three main rules [molecular shape depends only on the number of valence electrons; an increased in-phase AO overlapping lowers the energy of the MO (AO overlap maximisation rule); orbitals of the same symmetry cannot cross during a change in geometry (noncrossing rule)] which allows one to predict conceivable shapes of 3 and 4 element groups pertinent to the present study. Replacement of H by an alkyl group may have a relatively small effect on the qualitative shape of the diagrams. In this case the s(H) orbital will be simply substituted by an sp³(C) (without needing to consider the individual p-orbitals and p-electrons of C, at least as a first approach), thus keeping the same number of valence electrons in the ABX skeleton [X = s(H), sp³(C)].

We have applied these diagrams to the prediction of both ground and excited electronic state geometries of pertinent groups and the results are summarized in Table 1. Excitations have been chosen from a filled σ -orbital to the empty (or singly occupied) π^* -orbitals in an attempt to simulate the effects of coordination to a metal.

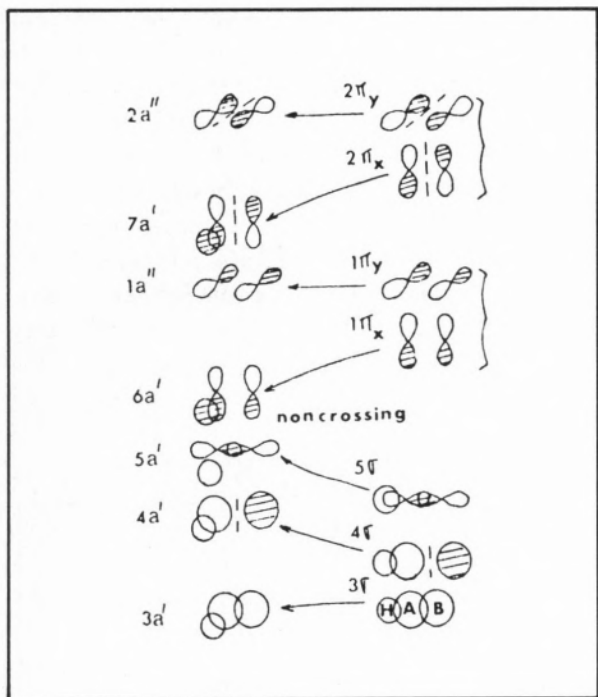


Fig. 1

MO scheme for bent and linear HAB molecules [5]. a' , a'' - MO symmetric and antisymmetric, respectively, with respect to the plane of the molecule

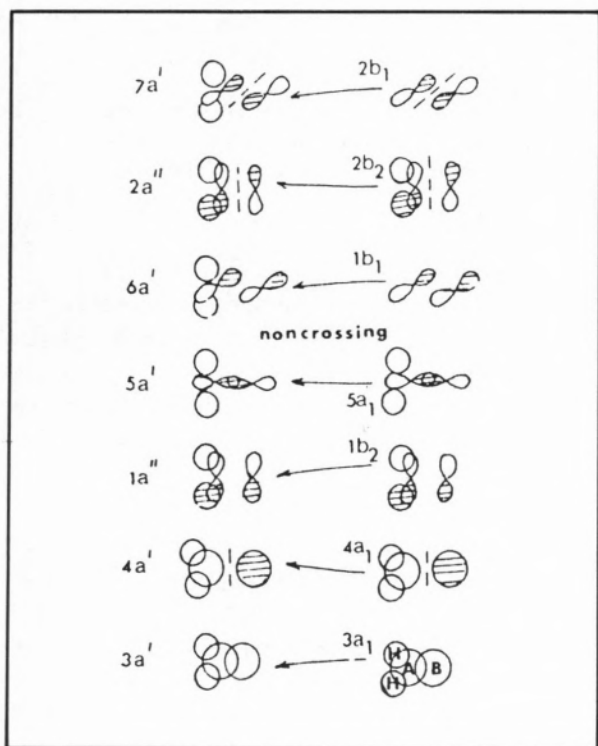


Fig. 3

MO scheme for nonplanar and planar H_2AB molecules [5]

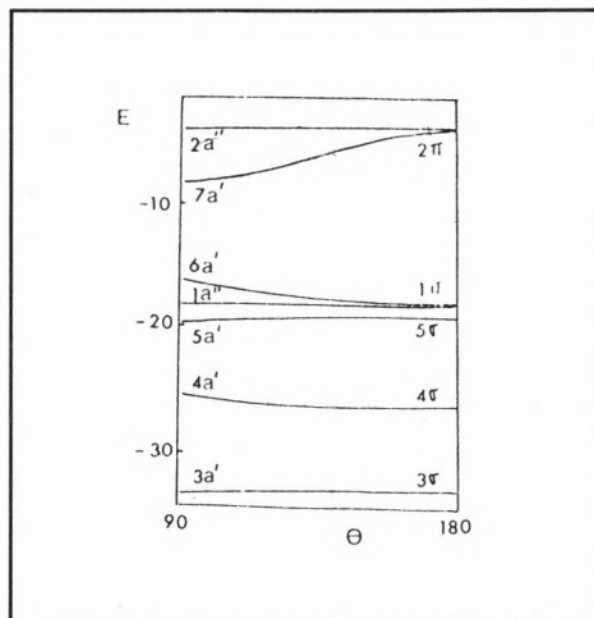


Fig. 2

Energy (E) vs bending angle θ for HAB molecules [5]

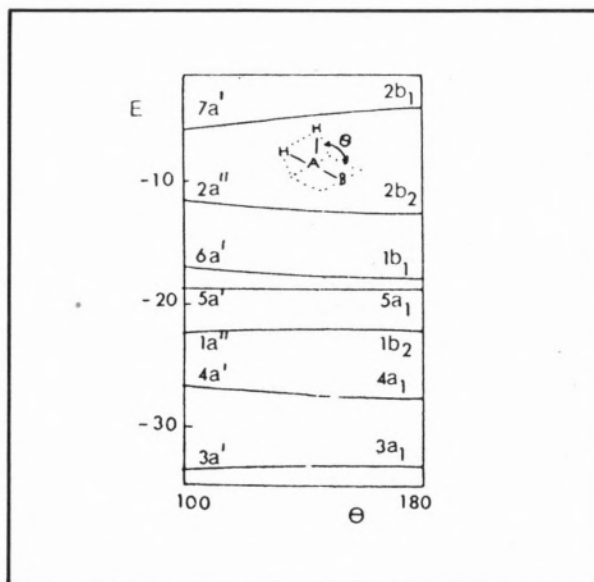


Fig. 4

Energy vs bending angle θ for H_2AB molecules [5]

1.1 — CNR AND CNR'

In the CNR $5\sigma \rightarrow 7a'$ excitation, an electron is being removed from an orbital with energy nearly independent of the bending angle to another one which is strongly stabilised upon bending, thereby resulting in a bent excited state. This excitation may be

considered as corresponding to a hypothetical coordination of CNR to a metal according to the expected type of bonding: donation from a filled σ -orbital (5σ) to a metal empty one, and π -acceptance by $7a'$ (and $2a''$) from d filled metal orbitals, as both 5σ and $7a'$ (and $2a''$) appear to have the appropriate symmetry and direction to overlap with the corresponding metal orbitals. According to these assumptions, CNR is expected to bend upon co-ordination when it behaves as a strong backbonding acceptor, although a linear configuration will be followed

when it acts as a dominant σ -donor. This prediction has been recently fully verified by the X-ray structure determination [6] of *trans*-[Mo(CNMe)₂(dppe)₂] whose isonitriles display a considerable bending at nitrogen (156°) which is believed to be derived from electronic effects (strong backbonding from the electron rich metal) and which contrasts with most instances of isonitrile complexes which exhibit linear geometries which are found when the isonitrile \rightarrow metal σ -donation is supposed to have the predominant role.

Table 1
Shape predictions for RAB and RR'AB groups based on Gimarc's correlation diagrams^(a)

Group	No. valence electrons	Ground state		Excitation ^(b)	
		HOMO	shape	$\sigma \rightarrow \pi^*$	$\sigma \rightarrow \pi^*$
RNC	10	1π (DO)	linear	bent	linear
RNN ⁺	10	1π (DO)	linear	bent	linear
RNN	11	$7a'$ (SO)	weakly bent	bent	weakly bent
RNN ⁻	12	$7a'$ (DO)	bent	—	bent
RR'NC ⁺	10	$1b_1$	planar	more strongly planar	nonplanar
RR'NN ²⁺	10	$1b_1$	planar	more strongly planar	nonplanar
RR'NC	11	$2b_2$ (SO)	planar	more strongly planar	(c)
RR'NN ⁺	11	$2b_2$ (SO)	planar	more strongly planar	(c)
RR'NN	12	$2b_2$ (DO)	planar	—	(c)
RR'NC ⁻	12	$2b_2$ (DO)	planar	—	(c)

(a) R, R' = hydrogen or alkyl. SO = singly occupied. DO = doubly occupied. HOMO = highest occupied molecular orbital.

(b) σ denotes 5σ , $5a'$, $5a_1$ and $5a'$ for linear RAB, bent RAB, planar RR'AB and nonplanar RR'AB, respectively. π^* denotes 2π , $7a'$, $2b_2$ and $2a''$ for linear, bent RAB, planar and nonplanar RR'AB, respectively. π^* denotes 2π , $2a''$, $2b_1$ and $7a'$ for linear, bent RAB, planar and nonplanar RR'AB, respectively.

(c) A tendency to the nonplanarity is expected.

These facts constitute an important confirmation of the previous assumptions and encourage other applications.

Let us consider a protonation (or alkylation) at N of a co-ordinated isonitrile (this has been achieved by us recently)[7]. If the positive charge is regarded as being localised on the ligand, $:C = \dot{N}HR$, it will be a 10-electron group, formally losing one electron through the σ -bond to the metal, and accepting another one by π -backbonding into the empty $2b_2$ and $2b_1$ antibonding orbitals. Filling of $2b_2$ favours the planar geometry but filling of $2b_1$ favours the nonplanarity; hence, a slight nonplanar geometry probably results. A still weaker tendency to the nonplanarity would be expected for RR'NC and RR'NC⁻ on account of the higher filling of $2b_2$, and planar

geometries would not be unexpected; however, the relative importance of the driving forces for planarity and bending is not easy to evaluate from these arguments and a doubtless conclusion cannot be reached.

1.2 — NNR' AND NNHR'

Reaction of coordinated dinitrogen with organohalides, R'X, may result in the formation of organodiazenido (NNR') complexes [8a] whose structure has been authenticated by X-ray data, in a number of cases, e.g., [MoCl{NN(COPh)}(dppe)₂][9] and [ReCl₂(NNCOC₆H₅)(PMe₂Ph)₃][10]. A considerable bending at the *exo* nitrogen atom, indicative of a substantial degree of backbonding, agrees with the

Mulliken-Walsh-Gimarc model and has always been observed, these ligands being formally considered as NNR^+ (in a VB representation, $\text{M} = \ddot{\text{N}} = \ddot{\text{N}}_{\text{R}}$) and as 3-electron donors. Organodiazenido ligands may also show a doubly bent structure and are then considered to be formally negatively charged, NNR^- (in a VB representation, $\text{M} \leftarrow \ddot{\text{N}}_{\text{N-R}}$) and 1-electron donors; however, this structure has not yet been proved for dinitrogen derived organodiazenidos and it is not included in the present models as the sp^2 hybridisation on the coordinated N considerably changes the molecular orbitals which are used in the elaboration of the diagrams.

Application of similar arguments to the lesser known diazenido ligand NNH — which has not yet been prepared from direct protonation at N_2 , but from reversible deprotonation of the hydrazido ($2-$) NNH_2 or diazene NHNH ligand, e.g., by reaction of NEt_3 with $\text{trans-[MX(NNH}_2\text{)(dppe)}_2\text{]}$ or $\text{[MX}_2\text{(NHNH)(dppe)}_2\text{]}$ (7-coordinated), respectively, yielding $\text{trans-[MX(N}_2\text{H)(dppe)}_2\text{]}$ ($\text{M} = \text{Mo, W; X} = \text{F, Cl, Br}$) — would lead to the prediction of a bent geometry, either NNH^+ or NNH are considered to be formed, although a linear geometry has been suggested based mainly on the observed high $\nu(\text{NN})$ [*ca.* 1890 cm^{-1} in $\text{[WX(N}_2\text{H)(dppe)}_2\text{]}$ ($\text{X} = \text{Cl, Br}$)] [8b]. This value is however lower than in the parent dinitrogen complex (1940 cm^{-1}) and a considerable bending, although not very extensive, may well be present.

The planarity of the NNH_2 or NNHR' ligand has been proved by X-ray data on $\text{trans-[MoF(NNH}_2\text{)(dppe)}_2\text{]} \text{BF}_4$ (derived from reaction of $\text{trans-[Mo(N}_2\text{)}_2\text{(dppe)}_2\text{]}$ with excess of HBF_4) [11] and on other related species such as $\text{trans-[MoI(NNHC}_8\text{H}_{17}\text{)(dppe)}_2\text{]} \text{I}$ (formed by monoprotonation of $\text{trans-[MoI(NNC}_8\text{H}_{17}\text{)(dppe)}_2\text{]}$ by HI) [12]. This is not unexpected from the Mulliken-Walsh-Gimarc model by considering the formal structures NNHR (12-electron) or NNHR^+ (11-electron) ($\text{M} \leftarrow \text{N} = \ddot{\text{NHR}}$); the effect of filling the $2b_2$ orbital (which favours a planar geometry) appears to predominate over the destabilizing effect on this geometry of the $2b_1$ filling.

2 — QUALITATIVE π -MO SCHEMES

Proposals for MO diagrams of any complexes must

account for the known physical features and chemical behaviour experimentally observed. The symmetry of the molecule is an important parameter to consider and thus the aforementioned geometry considerations appear to play a useful role.

2.1 — π -MO SCHEMES FOR $\text{trans-[MLL'(dppe)}_2\text{]} (A)$ ($L, L' = \text{CNR, CO, N}_2$)

X-ray data [6] for $\text{trans-[Mo(CNMe)}_2\text{(dppe)}_2\text{]}$ show a *trans* bent geometry for $\text{R}^{\text{N}}\text{CMCN/R}^{\text{R}}$, implying a C_{2v} point group symmetry for this grouping. The Mo-C (isonitrile) bond length is $2.091(5)\text{\AA}$, well below the expected value ($2.28 \sim 2.38\text{\AA}$) [13,14] for a single bond, thus substantiating a considerable double bond character (from the graphic correlation proposed by Cotton *et. al.* [13], a 1.4 bond order is expected).

A strengthening of the CN bond is observed [$\nu(\text{CN})$ increases] upon chemical oxidation [14a], whereas in cyclic voltammetry the values of $E'(1)$ (taken half-way between the first anodic oxidation and cathodic reduction potential) correlate with the electronic affinity of R (Hammett σ_p values for the *para* substituents of R when this is an aryl group) [15]; a correlation with the $\text{M} \rightarrow \text{L}$ charge transfer energy is also observed [14a]. Hence it is conceivable to suppose a HOMO with ligand antibonding character and formed with R orbital participation.

The π -molecular orbitals are derived from the overlap of π -ligand orbitals with d_{xz} and d_{yz} metal orbitals and a considerable stabilization of the molecular orbitals in the xz plane relative to those in the yz plane should occur in the bent CNR complexes due to the in-phase atomic orbital overlap involving the $\text{sp}^3(\text{C})$ orbital. Hence, the simplified scheme of fig. 5, which has been suggested [14a] for $\text{trans-[M(CNR)}_2\text{(dppe)}_2\text{]}$ in a more simplified way, is presented now in more detail and is also applied to analogous [16] monophosphine complexes. In its derivation, ungerade molecular orbitals were believed to have an energy similar to that in the free ligands; they are ligand localised, but a nodal plane at the metal must be taken into account if they are considered to be derived from overlap of the corresponding ligand ungerade orbitals with metal d gerade ones.

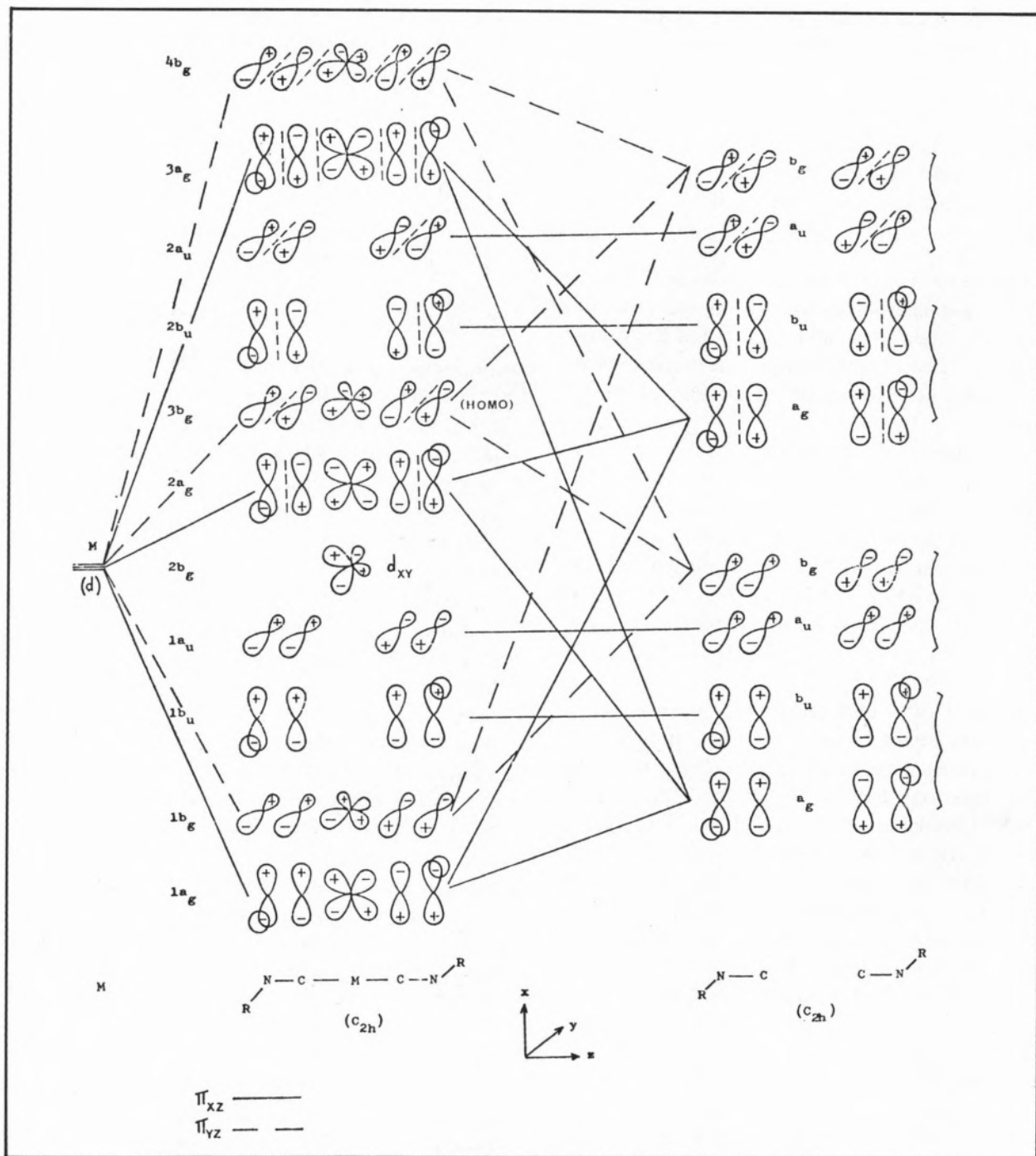


Fig. 5

Simplified π -MO scheme for $\text{trans-}[M(\text{CNR})_2\text{P}]$
 $[P = \frac{1}{2}(\text{dppe}) \text{ or monophosphine; } M = \text{Mo, W}]$

The HOMO has ligand antibonding character as desired and, for aryl isonitrile complexes, it involves the participation of π ring orbitals as it may be concluded by considering the conjugation of the π aryl ring orbitals with the π -CN orbitals; hence, e.g., if

the ring lies in the C-N_R plane, the a_u and b_g orbitals will have π -aryl character and will be subjected to a stabilizing effect which will be dependent on the *para* substituent of the ring.

Bending at the electron rich nitrogen atom of coor-

dinated isonitrile accounts for the protonic and alkylating attack which this atom undergoes, whereas the absence of direct metal protonation in the bisisonitrile complexes may be due to the strong competition of the two nitrogens for the proton, to steric interference of the two dppe ligands with the d_{xy} metal orbital, or even to orbital overlap between P-orbitals and metal d_{xy} , in as much as some degree of π -backbonding from M to P is believed to occur in these species as deduced from the observed Mo-P distances in *trans*-[Mo(CNMe)₂(dppe)₂] [2.441(2) and 2.457(2)Å][6] which are considerably below the predicted value from the sum (2.58Å) of the radii [17] of the two atoms involved.

Simplified π -MO schemes for *trans*-[MLL'₂P₄] with other ligands L and L' which are isoelectronic with isonitriles [P₄ may stand for (dppe)₂ or other diphosphine, diarsine, mixed phosphine-arsine or monophosphine ligands][18], may be derived in a similar way as for the bisisonitrile complexes. Hence, e.g., for [L = L' = N₂ or CO; [18f.]P₄ = (dppe)₂] the scheme of fig. 6(a) may be proposed; the stabilizing effect due to bending at the ligand is obviously not present and two degenerate sets of molecular orbitals occur (one in the π_{xz} plane and the other in the π_{yz} one). This scheme is in agreement with the known properties which are exhibited by *trans*-[M(N₂)₂(dppe)₂] as it has already been reported [19].

If one of the ligands (L or L') behaves as a considerable stronger π -acceptor than the isoelectronic ligand (L' or L, respectively) which is in *trans* position, the latter may be involved in π -donation to the former — «push-pull» type effect as described in other complexes with bridging end-on N₂ such as the metallocene type species [(η^5 -C₅Me₅)₂MN₂]₂N₂ (M = Ti, Zr) [20a, 20b] and [(η^5 -C₅Me₅)₂Ti]₂N₂[20c] — and a related π -MO scheme [fig. 6(b)] may be drawn including the MO $\sigma_{g,2}^*$ (2e) instead of $1e_u$ of fig. 6(a) where the antibonding moiety refers to the stronger π -acceptor. Such a situation may occur in the complexes *trans*-[Mo(N₂)(NCR)(dppe)₂] [9] and *trans*-[Mo(CN)(N₂)(dppe)₂]⁻ [21], in which the N₂ behaves as a better π -acceptor than the nitrile and cyanide ligands, exhibiting ν (NN) values in the i.r. which are lower than in the parent *trans*-[Mo(N₂)₂(dppe)₂][e.g., ν (NN) = 1910 cm⁻¹ for the nitrile complex (NCMe) and 1972 cm⁻¹ for

the parent bisdinitrogen species], whereas in *trans*-[Mo(N₂)(CO)(dppe)₂][18h,i] the N₂ ligand behaves as a considerable weaker π -acceptor than CO as evidenced by i.r. data [ν (NN) is at 2080, 2110 cm⁻¹ which is higher than in the bisdinitrogen species].

2.2 — π -MO SCHEME FOR *trans*-[M(CNHR)₂(dppe)₂]²⁺(B)

The electron rich bent isonitrile ligands in *trans*-[M(CNR)₂(dppe)₂] undergo protonation reactions with acids, and *trans*-[M(CNHR)₂(dppe)₂]²⁺(B) are the species derived upon proton attack at both isonitriles [7].

The π -MO diagram of these complexes (which may be called dicarbenes corresponding to the VB formulation RH \dot{N} = C = M = C = \dot{N} HR) may be handily derived from that of the parent species (fig. 7) by considering a further stabilization effect of the s(H) orbital on the π_x orbitals; this effect appears to be maximum for the antibonding π_x^* (CN) orbital [e.g., compare the lowering in energy of π_x^* (BA) and of π_x (BA) when going from bent BAH (156°) to planar BAH₂ molecules: 8 eV and 4 eV, respectively — see Gimarc's diagrams — figs. 1-4]. Hence, within the filled MO's, a considerable lowering in energy of $2a_g$, relative to the parent bisisonitrile complexes, is expected. The high energy lowering of π_x^* (CN) in the CNHR moiety favours its combination with the metal d_{xz} orbital of lower energy and the resulting $2a_g$ molecular orbital (which has CN antibonding and metal-ligand bonding characters) will have an enhanced contribution for the bond what explains the weakening of the CN bond when going from [(A), L = L' = CNR] to (B) [as evidenced by the lowering in ν (CN), e.g., from 1857 cm⁻¹ to 1645 cm⁻¹ for M = Mo, R = Me]. Moreover, an increase in the metal-carbon multiple bond character is expected and an enhancement towards carbene (and carbyne) character is thus occurring.

The $3b_g$ orbital is derived from π_x^* orbitals of the ligands CNHR which are stabilized by a nonplanar geometry (see figs. 3 and 4). Hence filling of this MO favours the nonplanarity of the CNHR ligands which may then show a slight bending at N (as previously deduced by considering these ligands as 10-electron systems) which rationalizes the further

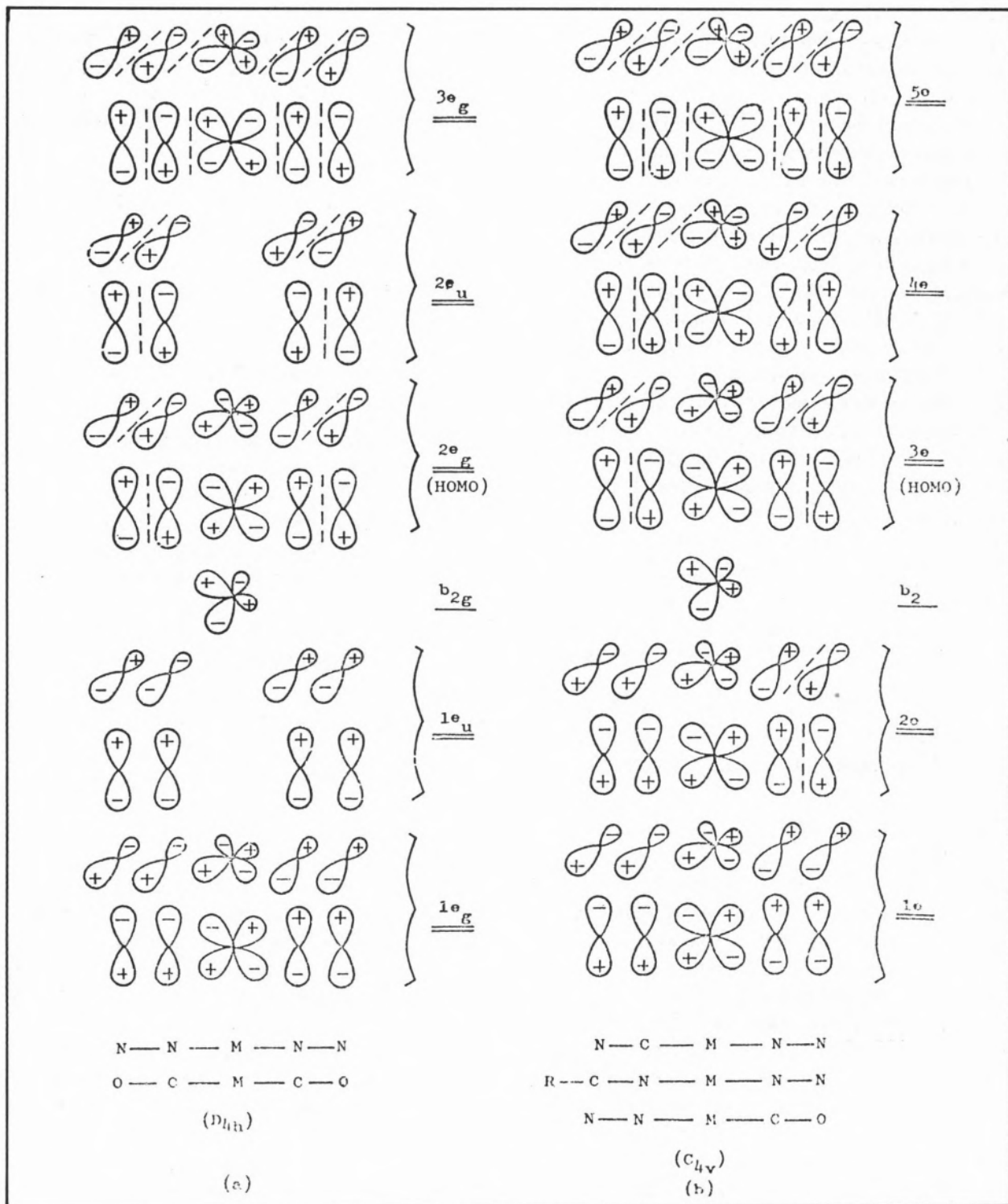


Fig. 6

Simplified π -MO scheme for $\text{trans-[MLL}'P_4][P_A = (\text{dppe})_2, \text{ other disphosphine, diarsine, mixed phosphine-arsine or monophosphine ligands; } M = \text{Mo, W}]$ (A).

(a) $L = L' = N_2, CO$. (b) $L = N_2$ as a considerable stronger or weaker π -acceptor than L'

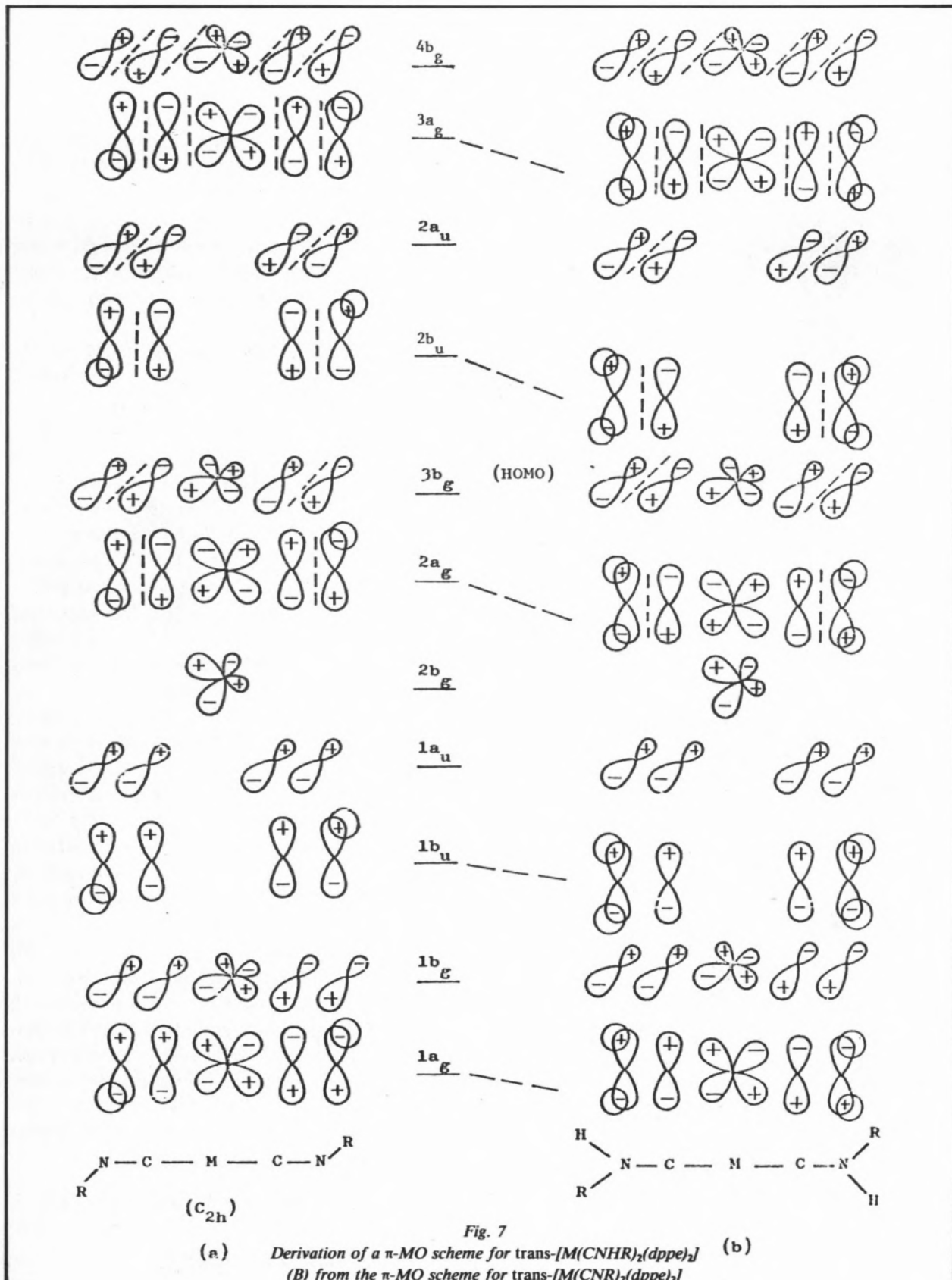


Fig. 7

protonation at N which the complexes (B) undergo yielding $trans-[M(CNH_2Me)(CNHMe)(dppe)_2]^{3+}$ [14b]. The greater electronegativity of N compared to C may account for the nucleophilic attack (by $LiAlH_4$) at the electron deficient carbyne carbon of CNHMe in (B) yielding $trans-[M(CHNHMe)(CNHMe)(dppe)_2]^+$ [14b].

2.3 — π -MO SCHEME FOR $trans-[M(CNR'R)(CNR)(dppe)_2]^+$ (C)

Protonation or alkylation at one isonitrile ligand in (A), $L = L' = CNR$] leads to the monocarbyne

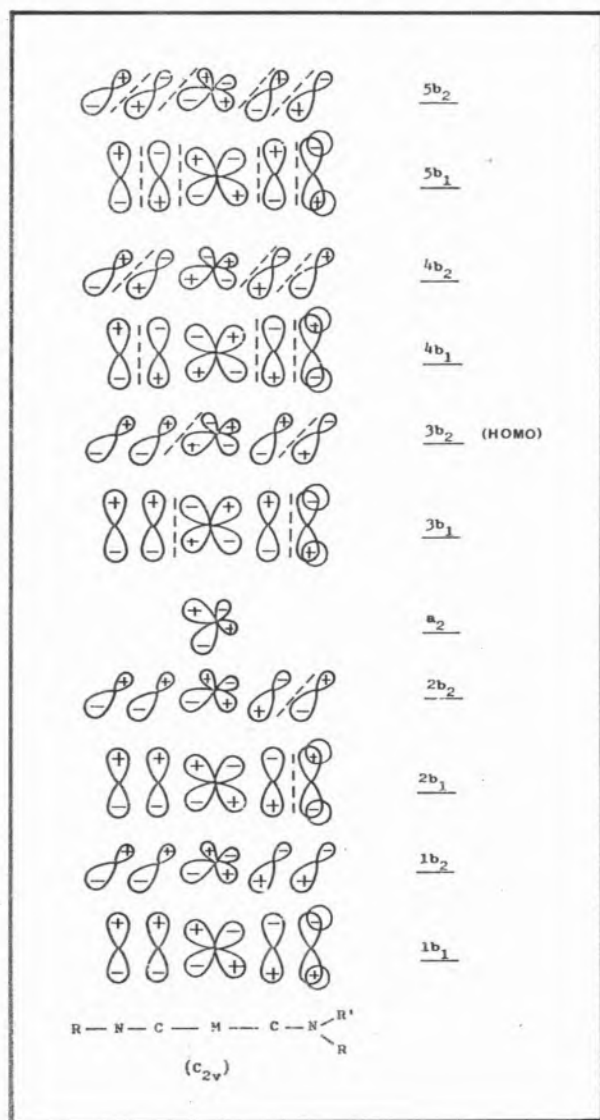
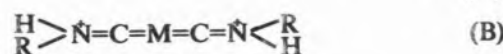
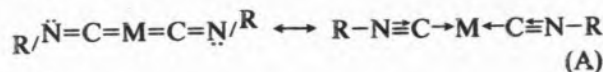


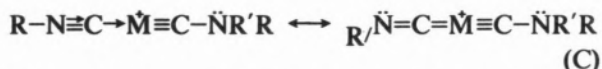
Fig. 8

Simplified π -MO scheme for $trans-[M(CNR'R)(CNR)(dppe)_2]^+$ (C) ($R' = H, Me, Et$)

complexes $trans-[M(CNR'R)(CNR)(dppe)_2]^+$ (C) [7, 14b]. The latter display the following pertinent features which must be rationalized by any proposed MO scheme: $\nu(CN)$ of $CNR'R$ in (C) is lower than in (B) and than CNR in (A) [e.g., for $M = Mo$, $R = Me$, $R' = H$: 1518 cm^{-1} (C), 1645 (B), 1857 (A)] thus evidencing a decrease in the CN bond order, whereas the unreacted isonitrile exhibits an increase in $\nu(CN)$ relative to (A) as a result of a decrease in its π -acceptance. Another basic difference between the monocarbyne complexes and the previous ones lies in the lower symmetry of the former.

The π -MO scheme of fig. 8 (where a slight bending at isonitrile nitrogen — see below — has not been represented) accounts for all the abovementioned features as deduced from Table 2 which has been obtained from figs. 5, 7, 8. Hence, the weakening of the C-NR'R bond from (B) to (C) is due to the filling of 4 π orbitals with C-N antibonding character (2 other π MO's have CN bonding character) in the latter, whereas in (B) only 2 π CN antibonding orbitals (and 4 with CN bonding character) are filled. The unreacted isonitrile in (C) has a stronger CN bond than in (A) since 6 π MO's with bonding CN character are filled in the former, whereas only 4 (and also 2 with CN antibonding character) are filled in the latter; the expected weakening of the M-C(isonitrile) bond from (A) to (C) also agrees with the filling in (C) of two π MO's with M-C antibonding character. In (C) the $CNR'R$ ligand exhibits the greatest carbyne character with 6 filled π -MO's with M-C (carbyne) bonding character, also in agreement with the lowest field of $CNR'R$ resonance in the ^{13}C n.m.r. spectra — e.g., compare 247.8 ppm [(C), $M = Mo$, $R = Me$, $R' = H$], 257.5 ppm [(C), $M = Mo$, $R = R' = Me$] and 204.7 ppm [(B), $R = Me$, $R' = H$] downfield from TMS. The isonitrile in *trans* position relative to the carbyne in (C) adapts itself to the strong electron withdrawing ability of the carbyne by decreasing its π -acceptance. These features may also be interpreted by considering the following canonical forms as those with heavier weight in the VB representations of complexes (A), (B) and (C):





Although being a weaker π acceptor than in (A), the unreacted isonitrile in (C) still shows a considerable degree of π backbonding acceptance (4π MO's with M-C bonding character are filled) and a slight bending at N probably occurs which may account for the possibility of proton attack at this atom, thus forming the dicarbene (B).

Complexes (C) are also less thermodynamically stable than (B) what may be a consequence of the higher energy level of the π -MO's: in the former the stabilization of the π_r orbitals due to the abovementioned in-phase atomic overlap is probably less pronounced than in the latter.

Table 2

Numbers of π filled MO's with M-C and C-N bonding (π) and antibonding (π^*) character in complexes of types (A), (B) and (C)

	type(A)	type(B)	type(C)
π (M-CNR)	4	—	4
π^* (M-CNR)	0	—	2
π (M-CNR'R)	—	4	6
π^* (M-CNR'R)	—	0	0
π (MC-NR)	4	—	6
π^* (MC-NR)	2	—	0
π (MC-NCR'R)	—	4	2
π^* (MC-NR'R)	—	2	4

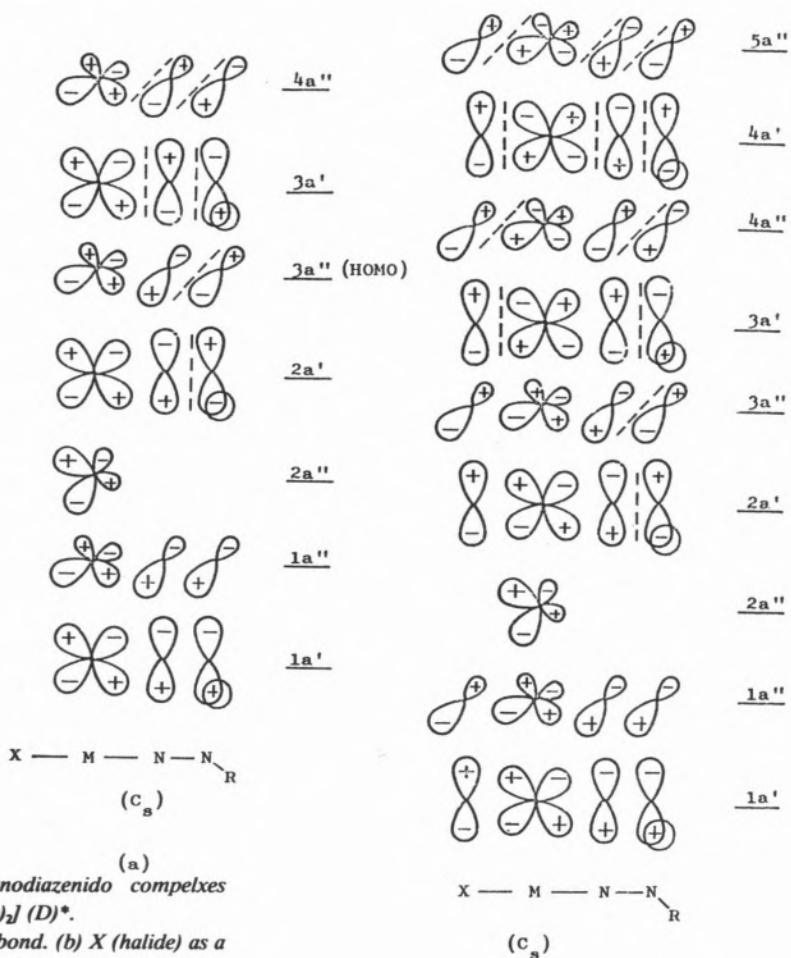


Fig. 9 (a)

Simplified π -MO schemes for organodiazenido complexes $trans-[MX(NNR')(dppe)]_2$ (D)*.

(a) Without involvement of X in the π bond. (b) X (halide) as a π -donor

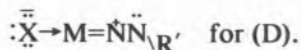
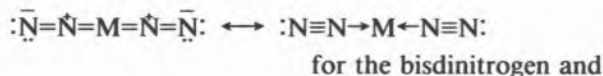
(*) Analogous schemes are also valid for the diazido(2-) complexes $trans-[MX(NNHR')(dppe)]_2$ (E) (see text).

2.4 — π -MO SCHEMES FOR $\text{trans-[MX(NNR') (dppe)}_2\text{] (D)}$ AND RELATED HYDRAZIDO(2-) AND DINITROGEN COMPLEXES

Reaction of $\text{trans-[M(N}_2\text{)}_2(\text{dppe})_2\text{]}$ ($\text{M} = \text{Mo, W}$) with organic halides, $\text{R}'\text{X}$, yields organodiazenido complexes (D)[8a] by a mechanism which is believed to involve N_2 evolution upon oxidation or photoexcitation as rationalized by the π -MO scheme of fig. 6: electron removal from a MO (HOMO) with M-N bonding character weakens this bond allowing N_2 to be evolved [19,22]. The final complexes (D) have an halide in *trans* position relative to the organodiazenido ligand whose bent structure is in agreement with the Mulliken-Walsh-Gimarc model.

Fig. 9(a) shows a simplified π -MO scheme which represents the XMNNR group if the halide is not appreciably involved in the π bonding. Comparison between this scheme and that for the parent bisdinitrogen complex [fig. 6(a)] allows us to explain some structural features (Table 3) of these species. Upon electrophilic attack at terminal nitrogen a N-N bond elongation is observed (the number of filled orbitals

diazenido ligand and species such as $\text{trans-[M(N}_2\text{)(NNR')(dppe)}_2\text{]}^+$ are not known. The following main VB representations may also account for the observed features:



If the halide behaves as an appreciable π -donor through its p_x and p_y orbitals, fig. 9(b) may be considered, the HOMO orbital now being above $3a''$ due to the greater number of electrons involved. This scheme also explains the abovementioned features, the N-N elongation and the M-N strengthening being greater than in fig. 9(a), as expected, due to the enhancement of the π -acceptance of the organodiazenido ligand by the halide π -donation. This argument may also be used to explain the greatest lowering in $\nu(\text{NN})$ for $[\text{MX}(\text{NNH})(\text{dppe})_2]$ [8b] which is observed when the halide X is fluoride.

The bending at the electron rich *exo* nitrogen atom of the organodiazenido moiety accounts for the

Table 3
X-ray data^(a) on $\text{trans-[Mo(N}_2\text{)}_2(\text{dppe})_2\text{]}$ and some organodiazenido and hidrazido(2-) derivatives

	M-N(1)	N(1)-N(2)	\angle M-N(1)-N(2)	Ref.
$\text{trans-[Mo(N}_2\text{)}_2(\text{dppe})_2\text{]}$	2.014(5)	1.118(8)	176.58(53)	[23]
$\text{trans-[MoCl(NN(COPh))}_2(\text{dppe})_2\text{]}$	1.813(7)	1.255(10)	172.1(6)	[9]
$\text{trans-[MoF(NNH}_2\text{)}_2(\text{dppe})_2\text{]BF}_4$	1.762(12)	1.333(24)	176.4(13)	[11]
$\text{trans-[MoI(NNHCH}_9\text{H}_{17}\text{)}_2(\text{dppe})_2\text{]I}$	1.801(11)	1.259(14)	174.1	[12]

(a) Distances are expressed in angstrom.

with N-N bonding character decreases whereas the number of those filled with N-N antibonding character remains the same) concomitantly with a M-N bond strengthening due to the increase in π -backbonding once the π -acceptor N_2 is replaced by a nonacceptor (halide). A decrease in $\nu(\text{N}_2)$ is also observed in the i.r. (e.g., 1972 cm^{-1} for $\text{trans-[Mo(N}_2\text{)}_2(\text{dppe})_2\text{]}$ and 1330 cm^{-1} for $\text{trans-[MoCl(NNCOEt)(dppe)}_2\text{]}$ [8a]). Hence, a close resemblance to the bisisonitrile (A) and derived carbyne (C) complexes is observed. However since N_2 is a poor σ donor and always needs a strong metal π donation to coordinate, it cannot adapt itself to the electron withdrawing ability of the organo-

ready protonation which this ligand undergoes yielding *hydrazido(2-)* complexes $\text{trans-[MX(NNHR') (dppe)}_2\text{]}^+(\text{E})$ which may also be represented by simplified π -MO schemes analogous to those of fig. 9 although considering a further stabilizing effect due to the in-phase overlap of $p_x(\text{N})$ with $s(\text{H})$ (a C_2 , symmetry may be considered for the group

$\text{X-M-N-N}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{R}' \end{matrix}$). An increase of the M-N multiple bond character and an elongation of the N-N bond relative to the bisdinitrogen complex is also observed (Table 3) as expected from those π schemes. Electrophilic attack at the *endo* nitrogen atom of

the organodiazenido ligand is also known [8] to occur yielding the 2-electron moiety NHNR' , but 7-coordinated species are involved — $[\text{MX}_2(\text{NHNR}')(\text{dppe})_2]$ are the final products — and the abovementioned π -MO schemes do not apply; a 7-coordinated intermediate doubly bent organodiazenido (1-electron donor) may be formed upon halide attack at the metal — $[\text{MX}_2(\ddot{\text{N}}\text{N}-\text{R}')(\text{dppe})_2]^-$ — thus allowing the observation of the ef-

fective atomic number rule and accounting for the protonation at the ligating nitrogen atom as it is known [24] to occur in doubly bent organodiazenidos.

A considerable number of fourfold symmetry *dinitrogen complexes* of the type *trans*- $[\text{MX}'(\text{N}_2)\text{L}_4]$ (F) where X' is not a π -acceptor are known — e.g., $[\text{MoX}(\text{N}_2)(\text{dppe})_2]^-$ ($\text{X} = \text{SCN}, \text{N}_3$) [21], $[\text{ReX}(\text{N}_2)\text{L}_4]^+$ ($\text{X} = \text{halide}, \text{L} = \text{various monophos-}$

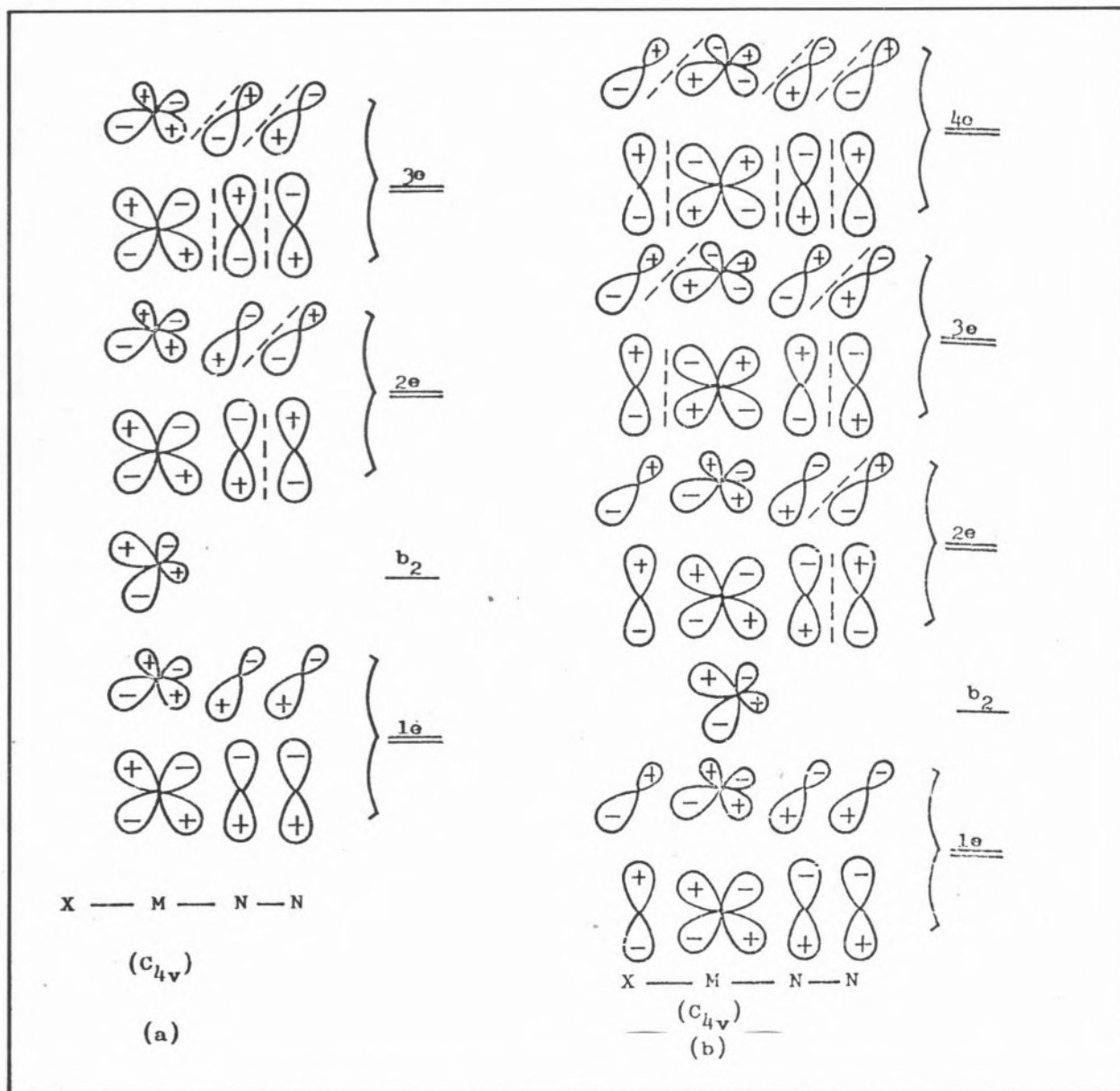


Fig. 10

Simplified π -MO schemes for *trans*- $[\text{MX}(\text{N}_2)\text{L}_4]$ (F).

(a) With involvement of X in the π bonding. (b) X (halide) acting as a π -donor

phines, L_2 = various diphosphines or mixed phosphine-arsine chelated ligands; $x = 0, 1$) [25], $[MH(N_2)(dpe)_2]^+$ ($M = Fe, Ru, Os$) [26], $[M(NH_3)_5(N_2)]^{2+}$ ($M = Ru$ [27], Os [28]) and $[Os(N_2)(thf)(L)]$ [$L =$ octaethylporphinato [29a], tetra(ptolyl)porphinato [29b]] — and the bonding may be described by π -MO schemes similar to those of fig. 9, although consisting of two degenerate sets of orbitals (one set in the xz plane and the other in the yz one (fig. 10). All these examples involve metal d^6 centres except the $Re(II)$ species (d^5). The former have 10π electrons and the $2e$ orbitals [Fig. 10(a)] are fully filled, but the latter has one $2e$ orbital only half filled; the M-N and N-N bonding and antibonding character, respectively, of these orbitals explain the less thermal stability and the higher $\nu(CN)$ values observed for the $Re(II)$ complexes relative to the related $Re(I)$ species.

3 — FINAL REMARKS

Isonitriles and dinitrogen behave as strong π -acceptors when ligating the electron rich metal site $M(dppe)_2'$ ($M = Mo, W$) and the M-C and M-N bonds show a considerable degree of double bond character. These ligands undergo electrophilic attacks, the former at N and the latter at the *exo*-N atom with concomitant C-N and N-N bond weakening and M-C and M-N bond strengthening yielding carbene ($:CNR'R$), carbyne ($:CNR'R$ and $:CNH_2R$), organodiazenido (NNR) and hydrazido ($2-$) (NNHR) ligands. These structural and other physical (geometric, spectroscopic) changes which result from coordination and electrophilic attack, as well as the chemical reactivity of those moieties are explained on the basis of qualitative π -MO schemes of the corresponding complexes in which the HOMO orbitals have M-C (or M-N) bonding character and C-N (or N-N) ligand antibonding character.

These schemes show a considerable generality and are also applied to other fourfold symmetry complexes of dinitrogen and other related ligands such as carbonly, cyanide and nitriles.

Received 13. July. 1979

REFERENCES

- [1] R. S. MULLIKEN, *Rev. Mod. Phys.*, **14**, 204 (1942).
- [2] A. D. WALSH, *J. Chem. Soc.* 2260, (1953), and following papers.
- [3] R. J. BUENKER, S. D. PEYERIMHOFF, *Chem. Rev.*, **74**, 127 (1974).
- [4] G. M. SCHWENZER, H. F. SHAFER III, C. F. BENDER, *J. Chem. Phys.*, **63**, 569 (1975).
- [5] B. M. GIMARC, *J. Amer. Chem. Soc.*, **93**, 815 (1971).
- [6] J. CHATT, A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS, G. H. D. ROYSTON, K. W. MUIR, R. WALKER, *J. C. S. Chem. Comm.*, 708 (1975).
- [7] J. CHATT, A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS, presented in part at the *First National Chemical Meeting*, Lisbon, January, 1978.
- [8](a) J. CHATT, A. A. DIAMANTIS, G. A. HEATH, N. E. HOOPER, G. J. LEIGH, *J. C. S. (Dalton)*, 688 (1977); (b) J. CHATT, A. J. PEARMAN, R. L. RICHARDS, *ibid*, 1520 (1976).
- [9](a) M. SATO, T. KODAMA, M. HIDAI, Y. UCHIDA, *J. Organometallic Chem.*, **152**, 239 (1978); (b) T. TATSUMI, M. HIDAI, Y. UCHIDA, *Inorg. Chem.*, **14**, 2530 (1975).
- [10] V. F. DUCKWORTH, P. G. DOUGLAS, R. MASON, B. L. SHAW, *Chem. Comm.*, 1083 (1970).
- [11] M. HIDAI, T. KODAMA, M. SATO, M. HARAKAWA, Y. UCHIDA, *Inorg. Chem.*, **15**, 2694 (1976).
- [12] V. W. DAY, T. A. GEORGE, S. D. A. ISKE, S. D. WAGNER, *J. Organometallic Chem.*, **112**, C55 (1976).
- [13] F. A. COTTON, R. M. WING, *Inorg. Chem.*, **4**, 314 (1965).
- [14](a) J. CHATT, A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS, *J. C. S. (Dalton)*, submitted for publication; (b) A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS, *Transition Metal Chemistry*, submitted for publication.
- [15] J. CHATT, C. M. ELSON, A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS, G. H. D. ROYSTON, *J. C. S. (Dalton)*, 165 (1978).
- [16] J. CHATT, A. J. L. POMBEIRO, R. L. RICHARDS, to be submitted for publication.
- [17](a) M. I. BRUCE, *Organometallic Chem. Rev. B*, **9**, 53 (1972); (b) J. C. SLATER, *J. Chem. Phys.*, **41**, 3199 (1964).
- [18](a) M. HIDAI, K. TOMINARI, Y. UCHIDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, **94**, 110 (1972); (b) M. W. ANKER, J. CHATT, G. J. LEIGH, A. G. WEDD, *J. C. S. (Dalton)*, 2639 (1975); (c) J. CHATT, A. J. PEARMAN, R. L. RICHARDS, *ibid*, 2139 (1977); (d) J. A. GEORGE, C. D. SEIBOLD, *Inorg. Chem.*, **12**, 2544 (1973); (e) *ibid*, 2548; (f) M. ARESTA, A. SACCO, *Gazz. Chim. Ital.*, **102**, 755 (1972); (g) B. BELL, J. CHATT, G. J. LEIGH, *Chem. Comm.*, 842 (1970); (h) T. TATSUMI, H. TOMINAGA, M. HIDAI, Y. UCHIDA, *J. Organometallic Chem.*, **114**, C27 (1976); (i) M. SATO, T. TATSUMI, T. KODAMA, M. HIDAI, T.

- UCHIDA, Y. UCHIDA, *J. Amer. Chem. Soc.*, **100**, 4447 (1978).
- [19] J. CHATT, G. J. LEIGH, C. J. PICKETT, A. J. L. POMBEIRO R. L. RICHARDS, *Nouveau J. Chimie*, **2**, 541, (1978).
- [20](a) R. D. SANNER, J. M. MANRIQUEZ, R. E. MARSH, J. E. BERCAW, *J. Amer. Chem. Soc.*, **98**, 8351 (1976); (b) J. M. MANRIQUEZ, R. D. SANNER, R. E. MARSH, J. E. BERCAW, *ibid*, **98**, 3042 (1976); (c) R. D. SANNER, D. M. DUGGAN, T. C. MCKENZIE, R. E. MARSH, J. E. BERCAW, *ibid*, **98**, 8358 (1976).
- [21] J. CHATT, G. J. LEIGH, C. J. PICKETT, unpublished results.
- [22] J. CHATT, R. A. HEAD, G. J. LEIGH, C. J. PICKETT, *J. C. S. Chem. Comm.*, 299 (1977).
- [23] T. UCHIDA, Y. UCHIDA, M. HIDAI, T. KODAMA, *Acta Cryst.*, **B31**, 1197 (1975).
- [24](a) G. W. PARSHALL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1822 (1967); (b) S. D. ITTEL, J. A. IBERS, *ibid*, **96**, 4804 (1974).
- [25](a) J. CHATT, J. R. DILWORTH, G. J. LEIGH, *J. C. S. (Dalton)*, 612 (1973); (b) M. E. TULLY, A. P. GINSBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, **95**, 2042 (1973); A. J. DARENSBOURG, D. MADRID, *Inorg. Chem.*, **13**, 1532 (1974); (c) B. R. DAVIS, J. A. IBERS, *ibid*, **10**, 578 (1971).
- [26] G. M. BANCROFT, M. J. MAYS, B. E. PRATER, F. P. STEFANINI, *J. Chem. Soc. (A)*, 2146 (1970).
- [27](a) A. D. ALLEN, C. V. SENOFF, *Chem. Comm.*, 621 (1965); (b) F. BOTTOMLEY, S. C. NYBURG, *Acta Cryst.*, **B24**, 1289 (1968).
- [28](a) A. D. ALLEN, J. R. STEVENS, *Chem. Comm.* 1147 (1967); (b) J. E. FERGUSSON, J. L. LOVE, W. T. ROBINSON, *Inorg. Chem.*, **11**, 1662 (1972).
- [29](a) J. W. BUCHLER, P. D. SMITH, *Angew. Chem. Intern. Edn.*, **13**, 745 (1974); (b) J. W. BUCHLER, M. FOLZ, *Z. Naturforsch.*, **32b**, 1439 (1977).

RESUMO

A aplicação de diagramas de Walsh aos ligandos L e L' (diazoto, isonitrilo e seus derivados) presentes nos complexos de fórmulas gerais $\text{trans-[MLL'P}_4\text{]}^{x+}$ ($M = \text{Mo}$, W . L e/ou $L' = \text{N}_2$, CNR , CNHR , CNR'R) e $\text{trans-[MXLP}_4\text{]}^{x+}$ ($M = \text{Mo}$, W . $L = \text{N}_2\text{H}$, $\text{N}_2\text{R}'$, $\text{N}_2\text{HR}'$, N_2H_2 ; $X =$ ligando aniônico tal como halogeneto ou HSO_3^- . $P =$ fosfina ou arsina) torna possível a previsão da sua geometria bem como a elaboração de diagramas simplificados de orbitais moleculares π para estes e outros complexos análogos de diazoto e/ou de outros ligandos isoelectrônicos (CO , CN^- , NCR).

As propriedades físicas e químicas destes ligandos, bem como os caracteres variáveis de ligação múltipla metal-carbono e metal-a-zoto, são interpretados com base nos referidos diagramas de orbitais moleculares.



DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO E ALUMÍNIO EM BANHOS DE ANODIZAÇÃO

ARISTIDES HALL
MARIA CELESTE RIBEIRO HENRIQUES GODINHO
Departamento de Química
Universidade de Aveiro
3800 Aveiro — Portugal

INTRODUÇÃO

As transformações económicas, sociais e políticas que ocorreram em Portugal nos últimos anos deram origem a um aumento muito significativo na utilização do alumínio anodizado tanto na decoração de interiores como na construção civil em geral. Resultou daí que a capacidade de extrusão de perfilados de alumínio instalada no país mais do que duplicou nos últimos 5 anos atingindo presentemente cerca de 14 000 ton/ano. A indústria transformadora consome, além dessa, uma quantidade adicional menos importante de perfilados importados.

Todo esse alumínio é submetido a um conjunto de processos de tratamento da superfície que inclui, quase sempre, as seguintes fases: polimento, desengorduramento, oxidação anódica, coloração e colmatagem. De todas estas operações é a oxidação anódica a que se reveste de maior importância por ser a que confere ao alumínio uma excelente resistência aos ataques dos agentes atmosféricos, característica essa que torna possível a sua utilização na construção civil. As restantes operações podem considerar-se complementares tendo por fim a obtenção de um filme anódico de características mecânicas e químicas superiores e a formação de superfícies esteticamente mais apreciadas.

O acréscimo na produção de perfilados foi naturalmente acompanhado por igual expansão na capacidade de anodização. Mas enquanto que a perfilação é preferencialmente executada em unidades de grande capacidade outro tanto se não passa com a anodização. Esta é frequentemente feita em instalações de reduzida dimensão muitas vezes ligadas a pequenas indústrias transformadoras com o objectivo principal de satisfazer as suas necessidades internas. Essas instalações são habitualmente operadas por pessoal sem qualquer preparação técnico-científica a quem faltam os conhecimentos mais elementares de química, electricidade e metalurgia. A consequência mais importante dessa situação é a obtenção de rendimentos reduzidos, produtos de qualidade inferior e desperdícios de grandes volumes de soluções caras muitas vezes recuperáveis pelo simples ajustamento de uma concentração ou pela correcção de um pH ou de uma temperatura. Várias alternativas existem para a composição dos banhos de anodização. Essa variedade procura dar satisfação a necessidades específicas inerentes a utilizações mais especializadas do alumínio. Contudo,

para o tratamento do alumínio destinado aos usos correntes da construção civil, usa-se habitualmente o banho de ácido sulfúrico. Este banho é uma solução aquosa de ácido sulfúrico, com uma concentração que pode situar-se entre os 120 e os 220 g/l, à qual são por vezes adicionados sulfatos alcalinos destinados a aumentar a conductividade. O mesmo efeito se obtém pela adição de uma percentagem adequada de um banho de anodização usado onde o catião dominante é o alumínio [1]. Durante o processo de anodização ocorre simultaneamente a formação e dissolução de um filme de alumina. A velocidade de crescimento do filme depende da densidade da corrente, da temperatura da solução e da concentração do ácido sulfúrico. Uma concentração elevada deste provoca uma excessiva dissolução da alumina. Quando a concentração de alumínio na solução ultrapassa os 15 g/l o filme começa a adquirir características indesejáveis para a subsequente coloração as quais estão relacionadas com a geometria e dimensões das células de alumina formadas.

O alumínio usado na construção civil tem uma composição que é praticamente independente da sua origem, dada a semelhança das normas nacionais que regulam essa composição nos diversos países produtores. A liga habitualmente usada na perfilação contém pelo menos 98% de Al sendo os restantes 2% formados por impurezas das quais as mais abundantes são Fe, Si, Mg, Mn, Cu, Ti e Zn, nenhuma delas ultrapassando contudo os 0,75%, (cf. as normas BS 1470 (Reino Unido), DIN 1735 (Alemanha Federal), NF A 50-411 (França), UNI 3569-66-3570 (Itália), AA 6063 (E.U.A.)). Outras ligas mais pobres em alumínio ($\approx 95\%$) são usadas na fabricação de acessórios diversos que também são anodizados. Mas como a massa dessas ligas que é tratada por qualquer anodização é desprezável em face da massa da liga referida acima pode concluir-se que os dois parâmetros que interessa controlar quimicamente num banho de anodização são as concentrações de ácido sulfúrico e de alumínio. Vários têm sido os métodos usados para medir aqueles dois parâmetros. A sua escolha reflecte a dimensão técnica e económica da empresa e o cuidado exigido no controlo de qualidade do produto acabado. A dosagem do ácido sulfúrico tem sido feita por potenciometria, após a adição de um agente condicionante [2], por titulação em meio

aquoso [3] ou parcialmente orgânico [4] ou ainda a partir da densidade da solução [5]. A dosagem do alumínio tem sido feita colorimetricamente com aluminão [6], gravimetricamente na forma de fosfato [7] e titrimetricamente com EDTA e contratitulação com Zn [8]. Um refinamento deste método destrói o complexo Al-EDTA pela adição de floretião e determina o alumínio medindo a concentração do EDTA libertado [8] ou do fluretião em equilíbrio na solução [2, 9]. Um conjunto de métodos potenciométricos e polarográficos que permite fazer uma análise mais completa dos banhos de anodização foi descrita por GREYER [10].

A aplicação de qualquer um dos métodos acima descrito nas pequenas instalações existentes em Portugal encontra dois tipos de problemas. Um resulta da dificuldade que a maioria das empresas têm em adquirir o equipamento indispensável e em montarem um pequeno laboratório de apoio. O outro consiste na impossibilidade que elas têm em treinarem ou contratarem um técnico qualificado que saiba operar o equipamento, preparar soluções, fazer as análises e indicar as medidas correctivas aconselháveis.

Este trabalho pretende indicar um método muito simples que permite a qualquer individuo possuindo apenas a instrução básica e usando só titrimetria com indicadores corados realizar as duas análises indispensáveis a proceder consequentemente.

PARTE EXPERIMENTAL

Todas as titulações foram realizadas com agitação mecânica sendo os valores de pH obtidos com um medidor Metrhom, modelo E520, equipado com um eléctrodo de vidro combinado. As soluções foram preparadas com produtos de qualidade «puro», sem purificação adicional, sendo as soluções padrão padronizadas pelos métodos correntes. Os padrões primários eram de qualidade analítica. O indicador negro de eriocromo T foi disperso em cloreto de sódio na proporção de 1:300 e a mistura aplicada na forma sólida.

O ácido sulfúrico contido em soluções aproximadamente $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ foi determinado por titulação com soluções $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ em amoníaco ou em hidróxido de sódio após adição de quantidades crescentes de sulfato de alumínio, por forma a cobrir a gama de concentrações habitualmente

encontradas na indústria, e de quantidades constantes de fluoreto de sódio ou de potássio. O termo do ensaio foi detectado simultaneamente através da curva de titulação e da mudança de cor do azul de bromotimol.

Novas amostras de soluções de ácido sulfúrico e alumínio foram neutralizadas com uma das bases, adicionadas de excesso de EDTA e contratituladas com soluções padrão de Zn usando negro de eriocromo T como indicador. Nos casos em que foi usado o hidróxido de sódio adicionou-se ainda um tampão de amónia-amonião que manteve o pH na região 8-10 durante todo o ensaio.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A fig. 1 mostra o efeito da adição de fluoreto de sódio e de sulfato de alumínio, isoladamente, na curva de titulação do ácido sulfúrico com a amónia. As alterações das curvas B e C relativamente a A são facilmente interpretadas tendo em conta que, $pK_a(\text{HF}) = 3,2$ [11], que para o $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ são $pK_{a1} = 4,9$, $pK_{a2} = 5,0$ e $pK_{a3} = 5,7$ [12] e que $pK_s(\text{Al}(\text{OH})_3) = 32,3$ [11]. A titulação representada na curva B da figura é acompanhada de formação de precipitado de hidróxido de alumínio que absorvendo o indicador torna a cor da solução inaracterística.

Quando à solução de ácido sulfúrico se adiciona simultaneamente fluoreto de sódio e sulfato de alumínio a curva de titulação com amónia toma o aspecto apresentado na fig. 2a. De notar o aparecimento de um ombro na região de pH à volta de 5 na qual ocorre a formação de um precipitado que por dispersão de raios X se verificou ser de hexafluoroaluminato de sódio. O ombro mantém-se inalterado quando as soluções não contêm CO_2 e a titulação é feita em atmosfera de azoto. O tamanho do ombro na escala de pH varia com a quantidade de alumínio presente e com a velocidade de adição de base podendo estender-se até pH próximo de 7. Isso poderá significar uma cinética de formação do precipitado relativamente lenta.

A curva de titulação obtida quando se usa hidróxido de sódio em vez de amoníaco é semelhante à anterior, fig. 2b, diferindo apenas no ramo correspondente à região alcalina. No entanto a quantidade de hexafluoroaluminato de sódio obtido nessas condições é bastante maior do que no primeiro caso.

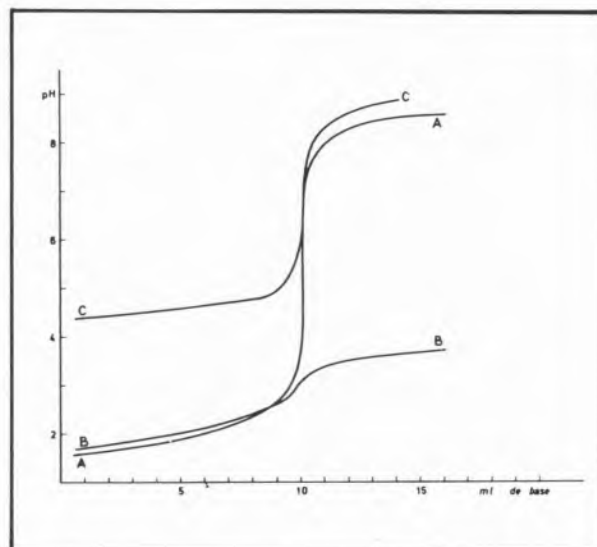


Fig. 1

Titulação de H_2SO_4 com NH_3 em soluções com concentrações equivalentes

- A. 10ml de H_2SO_4
- B. 10ml de H_2SO_4 + 1ml de $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ a 60%
- C. 10ml de H_2SO_4 + 10ml de NaF a 1%

A alteração na forma da curva de titulação causada pela precipitação do alumínio torna-se inconveniente quando se pretende fazer a detecção do ponto termo com um indicador de ácido base já que nessas condições pode aumentar o volume de solução titulante correspondente à zona de viragem tornando assim a titulação menos precisa. Essa dificuldade é facilmente ultrapassada eliminando o sódio da solução. Na verdade, a curva de titulação de ácido sulfúrico com amónia na presença de alumínio e de fluoreto de potássio, fig. 2c, já não apresenta o ombro acima referido e nela não ocorre a formação de qualquer precipitado até concentrações de alumínio de 1 g l^{-1} , correspondentes a 25 g l^{-1} em condições reais já que a amostra para ensaio é habitualmente diluída 25 vezes.

O termo do ensaio pode ser determinado com uma precisão de 1 a 2 gotas da solução titulante desde que se use um padrão de cor do indicador preparado com um tampão de $\text{pH} = 7$ e de força iónica aproximadamente 1 mol l^{-1} . O erro correspondente àquela precisão é perfeitamente aceitável na indústria de anodização onde variações inferiores a 5 g l^{-1} na concentração do ácido sulfúrico não alteram apreciavelmente os outros parâmetros de controlo

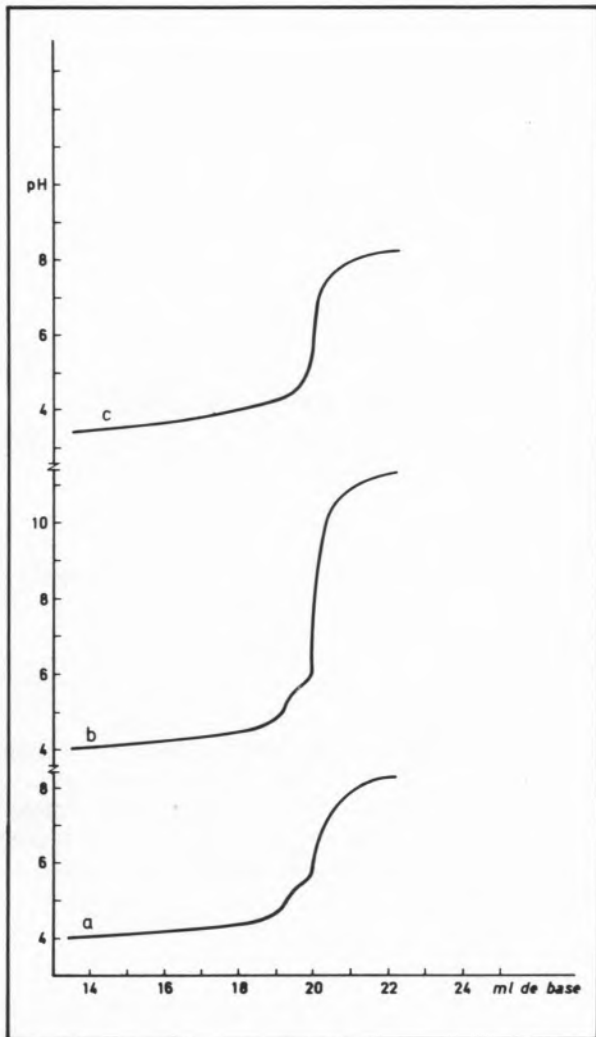


Fig. 2

Curvas de neutralização de H_2SO_4 $0,15 \text{ mol l}^{-1}$ com NH_3 ou $NaOH$ $0,3 \text{ mol l}^{-1}$ na presença de igual volume de NaF ou KF a 1% e de 1ml de $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ a 60%

a. 20ml H_2SO_4 + 20ml NaF + 1ml Al + NH_3

b. 20ml H_2SO_4 + 20ml NaF + 1ml Al + $NaOH$

c. 20ml H_2SO_4 + 20ml KF + 1ml Al + NH_3

da formação do filme anódico, nomeadamente a densidade de corrente, o regime de arrefecimento e o tempo de anodização.

A determinação do alumínio na presença do ácido sulfúrico foi feita por adição de excesso de EDTA e contratitulação desse excesso com zinco. A tamponização da solução foi conseguida usando uma toma igual à que se usou na determinação de ácido sulfúrico e adicionando o dobro da solução de amoníaco que se gastou nesse ensaio. Esta aliás é a segunda grande vantagem de usar amónia como solução titulante, a primeira sendo evitar a

precipitação do hexafluoroaluminato de sódio que ocorreria se se usasse o habitual hidróxido de sódio. Algumas das impurezas atrás indicadas reagem igualmente com o EDTA introduzindo, por essa via, um erro na determinação do alumínio. Esse erro é, no entanto, da ordem de grandeza do erro experimental, já que as concentrações do alumínio em diversos banhos de anodização determinadas por este método ou por absorção atômica nunca diferiram entre si em mais de 0,1%. Isto mostra que na gestão dos banhos de anodização correntes se não torna necessário o refinamento de destruir o complexo Al-EDTA com fluoretião [2] e determinar o alumínio libertado pela medida do fluoretião livre ou pela titulação do EDTA libertado [8].

O trabalho que se acaba de relatar mostra ser possível fazer o controlo dos dois parâmetros mais importantes dos banhos de anodização correntes com apenas duas titrimetrias simples usando indicadores corados para a determinação dos pontos termo dos ensaios. Estes ensaios podem ser feitos com material muito económico e não exigem preparação científica especial estando assim ao alcance de todas as unidades industriais de anodização, por mais modestas que sejam. É com essas unidades em mente que os autores prepararam uma descrição pormenorizada do método que se descreve em anexo a esta nota.

Os autores agradecem à Eng.^a Adelinda Alves do Departamento de Geociência da Universidade de Aveiro a execução das análises de raios X.

Recebido 15.Outubro.1979

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. WRZECIAN, «Pratique de L'Oxydation Anodique et des Traitements Annexes sur l'Aluminium et ses Alliages», Editions EPI, (1964).
- [2] F. TOBIAS, *Aluminium (Duesseldorf)*, **48**(6), 431-2 (1972).
- [3] S. SASAKI, T. HAH, K. FUKUSHIMA, *Japan Analyst* **23**(9), 1069-1071 (1974).
- [4] E. A. SHISHGVA, L. V. ANTONENKO, *Ref. Zh. Khim*, Abst. 12L303 (1973).
- [5] H. C. CHEN, *Chem. Abst.* **88**, 1148069 (1978).

- [6] T. N. KUMOVA, L. A. MUSIKHINA, V. P. USACHEVA, *Analyt. Abst.* **31**(3), 3B/63, (1976).
- [7] M. LANGO, D. LANGO, *Chemia Analit.* **21**(5), 1171-1174, (1976).
- [8] V. N. TIKHONOV, V. A. BUDNICHENKO, *Zh. Anal. Khim.*, **29**(5), 868-76, (1974).
- [9] J. WOLNA, *Rudy Met. Niezelaz.* **22**(12), 707-709, (1977).
- [10] C. GREYER, *Oberflache-Surface*, **15**(10), 301-306, (1974).
- [11] T. MOELLER, «Qualitative Analysis», McGraw-Hill, 1958.
- [12] C. F. BAES, R. E. MESMER, «The Hydrolysis of Cations», Wiley, 1976.

MÉTODO PARA A DETERMINAÇÃO DE ÁCIDO SULFÚRICO E ALUMÍNIO EM BANHOS DE ANODIZAÇÃO

1 — APLICAÇÃO

Este método aplica-se a banhos de anodização pelo ácido sulfúrico que trabalhem com concentrações de ácido entre 100 e 250 g l⁻¹.

2 — SUMÁRIO DO MÉTODO

2.1 — Num primeiro ensaio, após a adição de flúoretião para complexar o alumínio, titula-se o ácido sulfúrico com amónia. O termo do ensaio é indicado por meio da mudança de cor do azul de bromotimol.

2.2 — Em ensaio separado a amostra é primeiro neutralizada e depois tamponizada com amónia, é adicionado mais EDTA que o necessário para complexar todo o alumínio e o excesso de EDTA é titulado com zinco. O termo do ensaio é indicado pela mudança de cor do negro de eriocromo T.

3 — AMOSTRAGEM

A amostra deve ser colhida por imersão manual de uma garrafa de vidro bem lavada, usando luva de borracha ou plástico. Mergulhar a garrafa de boca para baixo por forma a evitar a entrada nela da camada superficial de petróleo. Inverter a garrafa dentro do banho e deixar encher. Rolhar, preferivelmente com rolha de borracha, e lavar bem com água corrente o exterior da garrafa.

4 — INTERFERÊNCIAS

A determinação do alumínio é afectada pela presença de outros componentes das ligas de alumínio usado tais como Mg, Fe, Cu e Zn. Nas ligas mais correntes, nomeadamente nas que satisfazem as especificações BS 1470 (Reino Unido) DIN 1735 (Alemanha Federal) NFA 50-411 (França) UNI 3569-66-3570 (Itália) e AA 6063 (Estados Unidos), essas interferências não são importantes. Noutras ligas mais ricas em impurezas que formem complexos com o EDTA, a concentração de alumínio determinada, expressa em gramas por litro, pode considerar-se como sendo um pouco

menor que a soma da de todos os metais presentes na solução e que resultaram do processo de anodização.

5 — MATERIAL

- 1 suporte para duas buretas;
- 2 buretas, graduadas em 0,1 ml, com capacidade de 25, 30 ou 50 ml. Se as buretas tiverem torneira esta deverá ser de plástico. Se não tiverem torneira serão necessárias duas pinças de Mohr, duas pontas de pipeta em vidro e tubo de borracha flexível com diâmetro interno compatível com as buretas e as respectivas pontas;
- 6 pipetas volumétricas (pipetas de bola) de 10 ml;
 - 1 balão volumétrico de 1 litro com rolha;
 - 1 balão volumétrico de 250 ml com rolha;
 - 2 copos de vidro (copos de precipitados) de 250 ou 400 ml;
 - 1 pote de vidro ou plástico, com torneira, com capacidade de 10 ou 20 litros para água destilada ou desionizada;
 - 1 frasco de plástico com esguicho para água destilada ou desionizada;
 - 1 pera de enchimento de pipetas;
 - 1 espátula pequena.

6 — REAGENTES

6.1 — Solução padrão de ácido sulfúrico de concentração C_o gl⁻¹.

Adoptar uma das três soluções seguintes:

6.1.1. — Lavar bem com água da torneira um garrafão de 5 litros, de vidro e com rolha de borracha. Enxaguá-lo seguidamente três vezes com água destilada deixando escorrer bem de cada vez. Enchê-lo até cerca de 2/3 com água destilada. Adicionar-lhe duas vezes 10 ml de ácido sulfúrico concentrado a 98% (do que é usado para preparar o banho), medidos por pipeta que é cheia com auxílio da pera de borracha. Agitar após a adição de cada pipeta. Após a adição das 2 pipetas de ácido deixar arrefecer até ficar à temperatura ambiente e seguidamente acabar de encher o garrafão com água destilada e agitar de novo. Esta solução é aproximadamente 0,07 mol l⁻¹ ou seja contém cerca de

7 g de ácido sulfúrico por litro. Uma amostra desta solução deve ser mandada analisar, num laboratório qualificado, quanto à concentração em ácido sulfúrico.

6.1.2 — Adquirir num fornecedor de reagentes para laboratório uma solução padrão de ácido sulfúrico. Essas soluções são habitualmente fornecidas em ampolas e terão que ser diluídas. Proceder segundo as instruções do fabricante.

6.1.3 — mandar preparar num laboratório qualificado 5 litros de uma solução padrão de ácido sulfúrico contendo 7 g por litro.

6.2 — Solução de amoníaco (amónia)

Adquirir um frasco de amónia concentrada a 27%. Medir por pipeta (com auxílio da pera de enchimento) 10 ml de amónia concentrada, transferi-los para um balão de um litro e adicionar água destilada ou desionizada até o traço. Agitar e transferir para um frasco bem lavado. Esta solução é aproximadamente 0,14 mol l⁻¹. Manter o frasco, bem rolhado, em lugar fresco. Antes de fazer cada ensaio, como descrito em 7, verificar se o volume existente no frasco é suficiente. Se não for preparar nova solução. Cada ensaio gastará cerca de 100 ml desta solução.

6.3 — Soluções padrão de EDTA e de zinco.

Mandar preparar num laboratório qualificado 5 litros de cada uma das seguintes soluções:

6.3.1 — 0,03 mol l⁻¹ em EDTA, sal dissódico.

6.3.2 — 0,03 mol l⁻¹ em zinco. Designar esta concentração por C₁ mol l⁻¹.

Ver notas 1 e 2.

6.4 — Solução de fluoreto de potássio.

Adquirir um frasco de fluoreto de potássio. Pesar 10 g desse sal. Com o auxílio de um funil de papel de lastro deitar esses 10 g no balão de 1 litro. Juntar água destilada ou desionizada até 2/3 e agitar até que o sal se dissolva completamente. Ajustar o volume até à marca e agitar bem. Transferir a solução para um frasco de plástico bem lavado e rolhado.

6.5 — Indicadores

6.5.1 — Adquirir ou mandar preparar em laboratório qualificado 25 ml de solução de azul de bromotimol com a concentração de 1 g l⁻¹. Manter esta solução num frasco contagotas.

6.5.2 — Mandar preparar em laboratório qualificado 50 g duma mistura de 1 parte de negro de eriocromo T para 200 partes de cloreto de sódio. A mistura deve ser bem moída e homogenizada em almofariz e mantida em frasco bem rolhado.

6.6 — Tampão

Mandar preparar em laboratório qualificado 1 litro de um tampão de pH entre 6,5 e 7,0 adicionado de umas gotas de clorofórmio como preservante. Este frasco deve ser mantido em lugar fresco e escuro.

7 — PROCEDIMENTO

7.1 — Lavagem do material

Todo o material de vidro usado nas análises deve ser previamente lavado com água da torneira contendo 1 a 2% de um detergente líquido, a que se segue lavagem com água corrente e pelo menos três passagens com água destilada ou desionizada. O material deve ser escorrido, seco ao ar de boca para baixo e guardado nessa posição em lugar livre de poeiras. As pipetas, buretas e balões volumétricos, depois da última passagem com água destilada, podem ser passados com álcool, deixados escorrer e secos ao ar, preferivelmente em posição vertical. A secagem é assim mais rápida. Logo após a sua utilização todo o material deve ser lavado como acima se indica.

7.2 — Titulação da solução de amoníaco

7.2.1 — Encher uma bureta com a solução de amoníaco 6.2, retirar o ar da ponta e anotar a posição do menisco.

7.2.2 — Medir, com uma pipeta 10 ml da solução de ácido sulfúrico 6.1 e despejá-lo num copo; adicionar-lhe 10 ml, medidos por pipeta, da solução de fluoreto de potássio 6.4 e 2 gotas do indicador 6.5.1.

7.2.3 — Deitar, noutro copo igual, solução tampão 6.6 até ter aproximadamente o dobro do volume medido em 7.2.2 (usar a altura do líquido como referência) e juntar -lhe igual número de gotas de indicador. Agitar e colocar este copo sobre um papel branco.

7.2.4 — Colocar o copo referido em 7.2.2 sob a bureta e meter-lhe por baixo uma folha de papel branco. Deixar cair no copo a solução da bureta, devagar e agitando sempre, até que a cor seja igual à preparada em 7.2.3. Anotar a posição do menisco.

7.2.5 — Calcular o volume de amónia gasto, V₀₁, da diferença entre as duas posições do menisco. Todos os volumes devem ser expressos em mililitros.

7.2.6 — Despejar o copo em que se fez o ensaio 7.2.4, lavá-lo com água da torneira e água destilada ou desionizada e utilizá-lo de novo sem o secar nem o limpar.

7.2.7 — Repetir os passos 7.2.2 a 7.2.6, determinando assim novo volume V₀₂.

7.2.8 — Calcular a média dos dois volumes V₀₁ e V₀₂.

$$V_0 = (V_{01} + V_{02})/2$$

7.3 — Diluição da amostra

Com auxílio da pera de enchimento de pipetas medir 10 ml da solução a ensaiar, colhida em 3, deitá-la num balão de 250 ml, juntar água destilada ou desionizada até à marca e agitar.

7.4 — Titulação do ácido sulfúrico da amostra

7.4.1 — Repetir 7.2.1.

7.4.2 — Medir, com uma pipeta, 10 ml da amostra diluída 7.3, adicionar-lhe 10 ml da solução de fluoreto de potássio 6.4 e 2 gotas de do indicador 6.5.1.

7.4.3 — Executar os passos indicados de 7.2.4 a 7.2.6 calculando assim um volume V_{11} .

7.4.4 — Repetir 7.4.2 e 7.4.3 determinando novo volume V_{12} .

7.4.5 — Calcular a média de V_{11} e V_{12} .

$$V_1 = (V_{11} + V_{12})/2$$

7.5 — Titulação da solução de EDTA

7.5.1 — Encher outra bureta com a solução padrão de zinco 6.3.2, retirar o ar da ponta e anotar a posição inicial do menisco.

7.5.2 — Medir para um copo, com pipeta, 10 ml da solução de EDTA 6.3.1 e 10 ml da solução de ácido sulfúrico 6.1. Adicionar com a espátula uma pitada do indicador 6.5.2 e deixar cair da bureta com amônia duas vezes o volume V_0 , calculado em 7.2.8, da solução de amoníaco 6.2. Agitar bem. A solução deve ter uma cor azul. Se a cor não for bem visível contra papel branco adicionar mais outra pitada do indicador 6.5.2.

7.5.3 — Colocar o copo preparado em 7.5.2 sob a bureta preparada em 7.5.1 e meter-lhe por baixo um pedaço de papel branco. Deixar cair da bureta para o copo, lentamente e com agitação permanente, a solução de zinco 6.3.2 que ela contém até aparecer a cor vermelho-avinhado. Da posição inicial e final do menisco na bureta calcular o volume gasto, V_{21} .

7.5.4 — Lavar o copo como indicado em 7.2.6.

7.5.5 — Repetir os passos 7.5.2 a 7.5.4 calculando o volume gasto no segundo ensaio V_{22} .

7.5.6 — Calcular a média de V_{21} e V_{22} .

$$V_2 = (V_{21} + V_{22})/2$$

7.6 — Titulação do alumínio da amostra diluída.

7.6.1 — Repetir 7.5.1.

7.6.2 — Medir para o copo, com pipetas, 10 ml da solução diluída do banho 7.3, 10 ml da solução de EDTA 6.3.1, uma pitada do indicador 6.5.2 e o dobro do volume V_1 da solução de amoníaco 6.2. Agitar bem. A cor azul deve ser bem visível. Se não for adicionar mais uma pitada do indicador 6.5.2. É indispensável adicionar o indicador após a adição do EDTA. Se, apesar disso, a cor ficar avinhada em vez de azul, lavar o copo e repetir este parágrafo mas medindo mais uma pipeta de 10 ml da solução de EDTA 6.3.1. Em geral não serão necessárias mais do que duas pipetas de 10 ml. Designar por V_3 o volume total da solução de EDTA 6.3.1 medida para o copo.

7.6.3 — Repetir 7.5.3 e 7.5.4 determinando assim o volume V_{41} .

7.6.4 — Repetir 7.5.5 e 7.5.6 e determinar o volume V_{42} e a média.

$$V_4 = (V_{41} + V_{42})/2$$

8 — CÁLCULOS

8.1 — Cálculo da concentração de ácido sulfúrico no banho.

$$C_3 = 25 C_0 \frac{V_1}{V_0} \text{ g l}^{-1}$$

8.2 — Cálculo do ácido sulfúrico concentrado a 98%, V_a , que é preciso adicionar ao tanque para obter um banho com a concentração desejada de C_4 g l⁻¹. Represente-se o volume do tanque por V_T litros.

Volume de ácido

$$V_a = V_T \frac{C_4 - C_3}{1800 - C_3} \text{ litros}$$

ou seja

Peso de ácido a 98%

$$P = 1,836 V_T \frac{C_4 - C_3}{1800 - C_3} \text{ kg}$$

Se o tanque estiver tão cheio que já não caiba o volume de V_a litros, antes de começar a juntar V_a despejar do banho existente a quantidade necessária para que esse volume caiba.

Se depois de adicionado V_a , o tanque ainda não ficar cheio, isto é, tiver um volume menor que V_T , proceder do seguinte modo. Calcular o volume que falta para encher o tanque a partir das dimensões deste expressas em decímetros. Esse volume, a que se chama V' litros é:

$$V' = \text{comprimento} \times \text{largura} \times \text{altura que falta encher}$$

Acrescentar ao tanque um volume adicional de ácido a 98%.

$$V'_a = V' \frac{C_3}{1800} \text{ litros}$$

ou o peso

$$P = 1,836 V' \frac{C_3}{1800} \text{ kg}$$

e acabar de encher com água. Ver nota 3.

8.3 — Cálculo da concentração de alumínio no banho

$$C_5 = 67,5 C_1 \left(\frac{V_2 V_3}{10} - V_4 \right) \text{ g l}^{-1}$$

8.4 — Preparação de um banho novo com restos de um velho.

8.4.1 — Seja C_6 a concentração inicial de alumínio que se deseja ter no banho novo (por exemplo 3 g l⁻¹). O volume da solução velha que se deve deixar no tanque é

$$V_R = V_T \frac{C_6}{C_5} \text{ litros}$$

8.4.2 — A quantidade de ácido sulfúrico a 98% que se deve adicionar é:

volume de ácido sulfúrico a 98%

$$V_N = \frac{V_T C_4 - V_R C_3}{1800} \text{ litros}$$

ou seja

peso de ácido sulfúrico a 98%

$$P_N = (V_T C_4 - V_R C_3) \text{ kg}$$

Perfazer o volume V_T com água.

NOTA 1 — Quantidades pequenas das soluções contidas em garrafas, devem ser transferidas para frascos de vidro ou de polietileno, bem lavados e que tenham rolhas de borracha ou de plástico. Sempre que se usa uma solução nova ou um frasco novo deve este ser enxaguado pelo menos duas vezes com pequenas porções da nova solução deixando escorrer bem após cada enxaguadura. O tamanho dos frascos deve ser escolhido por forma que o operador seja capaz de segurá-lo e manobrá-lo bem com uma só mão.

NOTA 2 — Mesmo que inicialmente as duas soluções tenham exactamente a mesma concentração pode acontecer que a de EDTA varie ligeiramente com o tempo.

NOTA 3 — Quando se preparam soluções de ácido sulfúrico concentrado em água deve-se sempre adicionar o ácido à água, devagar e com agitação abundante, para evitar o aquecimento exagerado de porções da solução o qual pode provocar explosões muito perigosas.

Ao preparar soluções novas deve pois proceder-se do seguinte modo:

- Calcular o volume de ácido concentrado que é necessário usar;
- Calcular, por diferença para o volume total do tanque V_T , o volume de água;
- Deitar primeiro no tanque 2/3 a 3/4 da água e juntar seguidamente todo o ácido concentrado que se tem de adicionar;
- Acertar o nível final com água.

Como a solução terá ficado quente convirá preparar a solução ao fim de um dia de trabalho, deixar o arrefecimento a trabalhar de noite, e fazer um último ajuste do nível, se necessário, no dia seguinte pela manhã.

NOTA DO EDITOR

Na versão original, o texto a publicar era apenas constituído pela primeira parte desta nota tal como se apresenta (págs. 104-108).

Atendendo a que é nossa opinião que este tipo de trabalhos pode ter grande interesse, convidámos os autores a publicarem o texto completo.

Futuramente, procederemos em relação a trabalhos desta índole de acordo com o procedimento inicialmente proposto pelos autores: o trabalho poderá ser publicado como nota mas a técnica experimental pormenorizada só será enviada aos leitores que o solicitarem

ROBERT BURNS WOODWARD 1917-1979

A morte de Robert Burns Woodward, Professor «Donner» de Ciência da Universidade de Harvard, nos Estados Unidos, devida a um ataque cardíaco súbito, deixou um tremendo vácuo em todos aqueles que se interessam pela química orgânica.

Woodward praticou esta ciência em todas as suas formas mais nobres, e se pudéssemos equacioná-la em termos estéticos, então poderíamos compará-lo a um escultor cujo material eram os átomos e que soube construir com eles das mais belas e complexas estruturas de toda a química.

Woodward atingiu a sua proeminência como químico orgânico principalmente através do seu envolvimento na síntese total de produtos naturais. Tem-se frequentemente dito que o planeamento pormenorizado da síntese da *quinina*, mundialmente usada no tratamento da malária, foi feito por Woodward quando ele tinha apenas doze anos de idade. Ainda muito jovem vamos encontrá-lo a fazer experiências de química na cave da casa de seus pais, provisoriamente transformada em laboratório. Aos dezasseis anos ingressa no Massachusetts Institute of Technology (M.T.I.) e obtém o bacharelato em ciências e o doutoramento em química com a idade de vinte anos — uma excepção notável que levaria o professor de química, James Flack Norris a dizer: 'Nunca ouvi tal ter sido conseguido anteriormente, por nenhum jovem, quer no M.I.T., quer em qualquer outro ponto do mundo'...

Aos vinte e sete anos publica a síntese total da *quinina*, que foi rapidamente seguida por uma longa série de outras sínteses das quais destacamos:

Cortisona 1951	Clorofila 1960
Estricnina 1954	Colchicina 1962
Reserpina 1956	Vitamina-B ₁₂ 1972

Este êxito extraordinário ficou a dever-se por um lado a um domínio perfeito dos métodos físicos e dos avanços teóricos da química orgânica, e por outro a um conhecimento exaustivo da informação química, sob uma forma instantaneamente integrável. A sua memória verdadeiramente excepcional permitia-lhe reproduzir os pormenores experimentais acerca de uma reacção química particular que tivesse estudado vinte anos antes!

Em 1965 é-lhe atribuído o prémio Nobel «pela sua arte em síntese orgânica», e Lord Todd, ao fazer nessa altura a apreciação da sua contribuição científica pôde afirmar: 'Trata-se certamente de um

recorde sem paralelo nos anais da síntese, porque todas estas substâncias, tais como os esteroides, são de uma enorme complexidade, e no caso da *estricnina* e do *ácido lisérgico* houve até muitos que duvidavam que as respectivas sínteses fossem alguma vez possíveis. Nestes trabalhos podemos ver os métodos da síntese orgânica levados a picos de perfeição'.

Embora Woodward seja conhecido principalmente pelos seus trabalhos em síntese não devemos esquecer que contribuiu também para a elucidação de estruturas de produtos naturais. Por exemplo, deve-se-lhe a sugestão de que a molécula da *penicilina* englobasse a unidade B-lactâmica (1945), muito embora o peso da opinião científica da época se inclinasse para uma solução estrutural diferente. Também a determinação da estrutura do antibiótico tetraciclínico, *terramicina*, resultou de uma das mais notáveis construções lógicas, feita através de uma massa dispersa de factos experimentais aparentemente contraditórios. Foi ele também o primeiro a propor a estrutura em sanduiche para a molécula do *ferroceno* (1952), sugestão completamente revolucionária para a época mas incluída hoje em qualquer livro elementar de química.

O seu envolvimento, durante mais de dez anos, na síntese da vitamina-B₁₂, levou-o a postular as já hoje famosas «*Regras de Conservação da Simetria Orbital*» talvez o mais importante desenvolvimento na química orgânica dos últimos cinquenta anos. É interessante recordar aqui em que consiste, nas palavras do próprio Woodward, a essência da actividade a que devotou a maior parte da sua vida: «*A síntese química contém sempre, em si própria, um elemento de planificação. Mas esta não deve ser demasiado rígida. Porque de facto, o objectivo específico que o químico sintético usa para justificar a sua actividade é frequentemente de pouca importância num contexto geral; muito pelo contrário, o que é importante é aquilo que ele encontra pelo caminho ao tentar atingir o seu objectivo...*»

Com a sua morte súbita, e ainda no pico do seu vigor intelectual, a química orgânica perdeu um grande e dinâmico mestre, que soube inspirar muitas gerações de químicos por esse mundo fora. Passará com certeza muito tempo até que alguém possa ocupar o lugar cimeiro deixado vago pela sua partida.

S. Prabhakar

