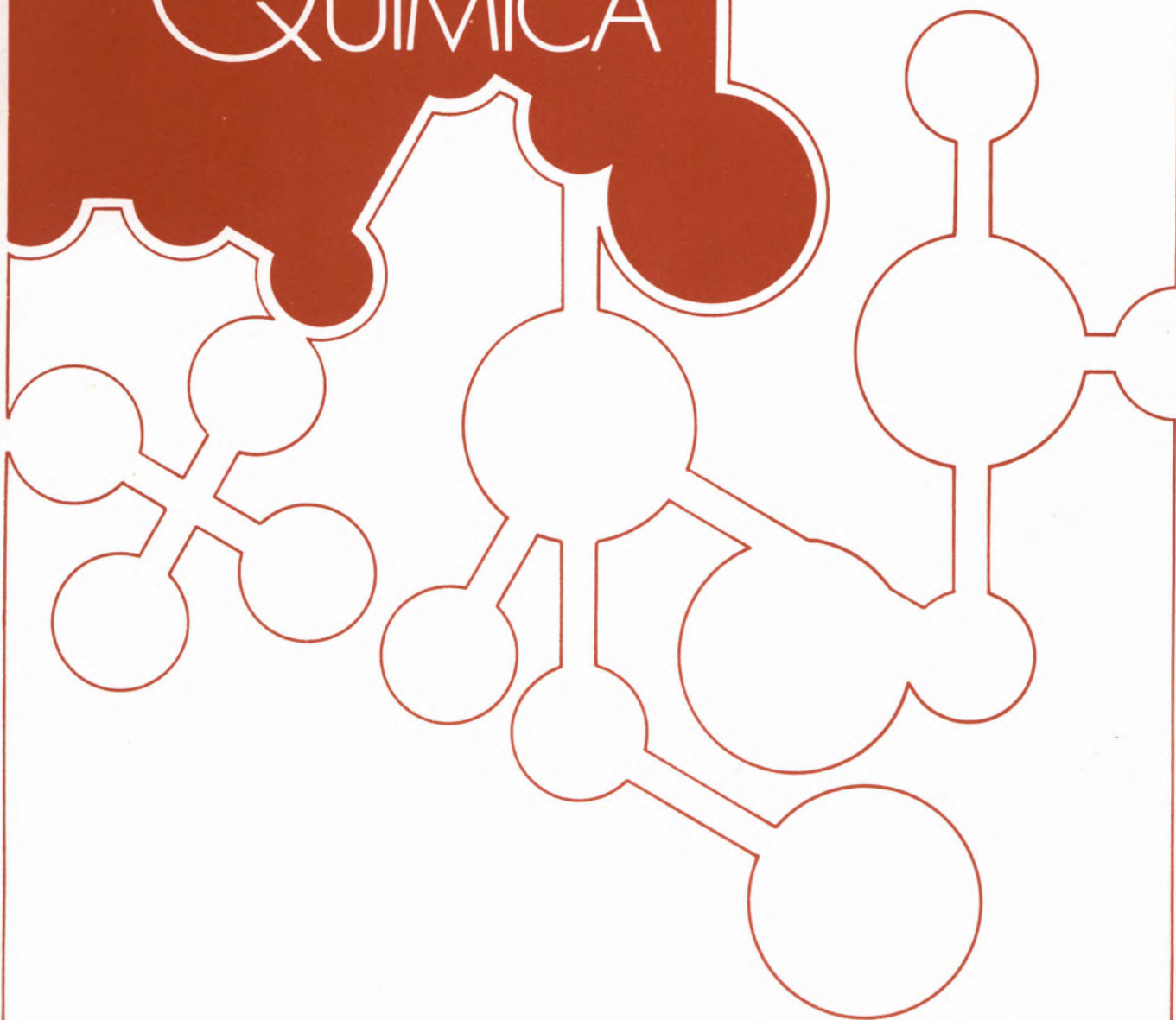


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 22(1/2)1-74(1980)
ISSN 0035-0419



NOTA DO EDITOR

As páginas deste fascículo da *Revista Portuguesa de Química* deviam estar numeradas de 1 a 74 mas devido a um erro de montagem a numeração que aparece é de 5 a 78.

Nestas condições, o verdadeiro número de cada página é o que nela figura diminuído de 4 (tal como aparece no índice) e o próximo fascículo da Revista relativo ao ano de 1980, começará na página 75.

Deste erro pedimos desculpa aos leitores da *Revista Portuguesa de Química* e, em particular, aos autores dos artigos que aparecem publicados neste fascículo.

NOTE OF THE EDITOR

The pages of this issue of *Revista Portuguesa de Química* should be numbered from 1 to 74 but due to a printing error the page numbers appear increased by 4 (from 5 to 78).

The real numbers of the pages are as they appeared in the index and the next issue of the *Revista Portuguesa de Química* will start at page 75.

We apologize for the inconvenience to the readers.

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	LUIS FILIPE VILAS-BOAS MAGDA ROMERO
Secretária de redacção	MARIA LUSA BARREIRA
Comissão redactorial	LUIS ALCACER 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

C. A. C. SEQUEIRA M. G. HOCKING	1	A SULPHUR TRIOXIDE GAUGE WITH POSSIBLE APPLICATIONS IN CONTINUOUS MONITORING OF THE ACIDITY OF SULPHATE MELTS. PRELIMINARY RESULTS
A. M. AMORIM DA COSTA	11	VIBRATIONAL AND ROTATIONAL DYNAMICS OF BENZONITRILE FROM RAMAN BANDSHAPES
AQUILES GOMES M. F. MONTEIRO M. F. FARELO	17	ÓLEOS DE «MANGERONA» — TIPOS E CARACTERIZAÇÃO
M. FARINHA PORTELA	25	A OXIDAÇÃO E A ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICAS DOS BUTENOS-2 SOBRE MOLIBDATO DE BISMUTO
V. M. F. MORAIS A. M. S. C. AMARAL J. A. N. F. GOMES	34	CALCULATIONS ON INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDS BY THE MOLECULAR FORCE FIELD CNDO/2 METHOD
A. M. S. C. AMARAL V. M. F. MORAIS	43	CNDO CALCULATIONS FOR SUBSTITUTED PYRIDINES-II
MARIA INEZ V. S. FLORÊNCIO	48	ESTUDO DA ALILAMINA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO NA DECAPAGEM ÁCIDA DO AÇO
J. C. G. CALADO A. R. DIAS M. E. MINAS DA PIEDADE J. A. MARTINHO SIMÕES	53	STANDARD ENTHALPY OF SUBLIMATION OF $[Mo_{07}C_5H_5)_2(CH_3)_2]$. A RE-EVALUATION OF MO-CH ₃ AND W-CH ₃ BOND ENTHALPY CONTRIBUTIONS
C. A. C. SEQUEIRA	59	PROTECÇÃO ANÓDICA DO NÍQUEL EM MISTURAS FUNDIDAS DE Na ₂ SO ₄ + NaCl
J. J. MOURA RAMOS	64	THE DIPOLE MOMENTS AND THE PARTIAL MOLAR VOLUMES OF INDOLE, INDENE AND INDAN IN CYCLOHEXANE SOLUTIONS
J. M. P. CABRAL M. F. D. ARAÚJO M. A. GOUVEIA	67	APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X NA VERIFICAÇÃO DA AUTENTICIDADE DUMA TAÇA DE PRATA
ANSELMO M. ELIAS	72	A NEW APPROACH TO THE CALCULATION OF SHIELDING CONSTANTS

C. A. C. SEQUEIRA

Centro de Electroquímica e Cinética
das Universidades de Lisboa
Instituto Superior Técnico
1000 Lisboa

M. G. HOCKING

Nuffield Research Group,
Metallurgy Department,
Imperial College, London

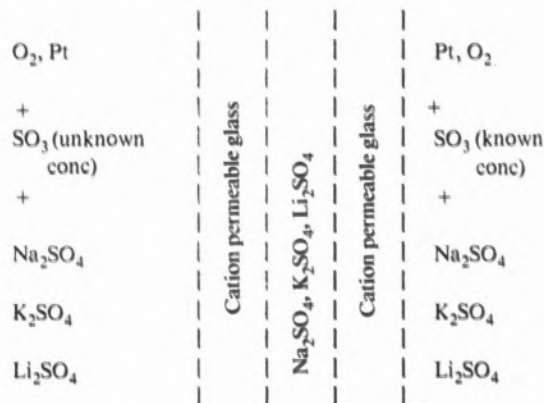


A SULPHUR TRIOXIDE GAUGE WITH POSSIBLE APPLICATIONS IN CONTINUOUS MONITORING OF THE ACIDITY OF SULPHATE MELTS. PRELIMINARY RESULTS.

Since the SO₃ is the characteristic species for acid behaviour in such reactive media as metal-, metal oxide-, and metal sulphide-sulphate melts, the establishment of a galvanic cell to measure the SO₃ partial pressures in molten sodium sulphate was examined. The device is sensitive only to SO₃ (SO₂) values within a certain concentration range and its response is extremely slow. Therefore, improvements have to be made before the gauge is adequately used for the continuous monitoring of the acidity of the aggressive sulphate melts.

1 — INTRODUCTION

A molten electrolyte galvanic cell of the type



with potential value as a device for measuring both SO₂ and SO₃ contents in ambient air has been studied recently by SALZANO and NEWMAN [10]. An adaptation of this type of cell was thought to be useful in some hot corrosion studies made in the Nuffield R.G. Laboratories [11-14] as a device for the continuous measurement of the acidity of corrosive electrolytes. This paper describes the cell and the procedure adopted to measure the equilibrium partial pressures of O₂, SO₂ and SO₃ in molten sodium sulphate at 900°C, and presents some preliminary results with the subsequent discussion.

2 — EXPERIMENTAL

MATERIALS. Degussit («AL 23») alumina tubes of 99.5 + % purity were obtained from Degussa. Triangle impervious mullite tubes were obtained from Morgan Refractories Ltd., with the following analyses: SiO₂ 36.8%, Al₂O₃ 58.6% Fe₂O₃ and TiO₂ 0.9% each, CaO 0.7%, MgO 0.1%, Na₂O 0.38%, K₂O 0.94%. Analar sodium sulphate was obtained from Hopkin & Williams Ltd. Oxygen of 99.5% purity was obtained from British Oxygen Gases Ltd. Sulphur dioxide was obtained as Refrigeration Quality liquid sulphur dioxide in 70 lb cylinders from Imperial Chemical Industries Ltd. Grade 4 platinum in wire form or crucible form, were obtained from Johnson Mathey Ltd.

GAS TRAINS. An SO₃-containing atmosphere above the sulphate melts contained in the mullite membrane electrodes was used for this study. The partial

pressures in this gas phase were fixed as described below. The melt was equilibrated with the binary mixtures of oxygen and sulphur dioxide.*

A schematic diagram of the apparatus used to obtain SO_2/O_2 mixtures with partial pressure of sulphur dioxide greater than about 0.01 atm. is given in fig. 1. Sulphur dioxide and oxygen supplied from cylinders were fed to constant flow regulators. Gas flow rates were maintained constant in the range 1-50 cm^3/min . at atmospheric pressure. The gases were passed through columns of anhydrous calcium chloride (8 to 14 mesh) to facilitate removal of moisture. The columns were connected to *n*-dibutyl phthalate blow-offs to maintain a constant head at the inlet side of the capillary flowmeter. For SO_2 these blow-offs were two concentric tubes with

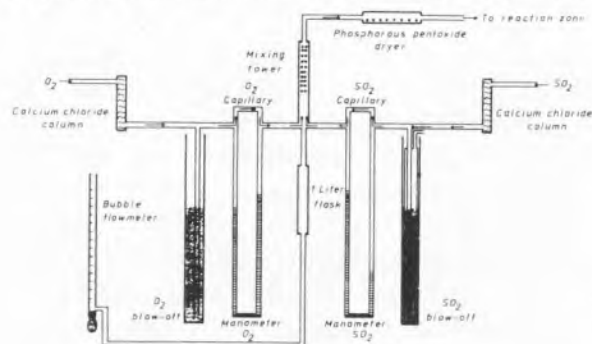


Fig. 1
Schematic of the $\text{SO}_2\text{-O}_2$ gas mixer

a sliding fit for adjusting the liquid level. The flow rates were maintained by means of two conventional capillary flowmeters which contained *n*-dibutyl phthalate as manometric fluid. Capillary tubes, 0.3 mm dia., cut into lengths of about 17.5 and 2.5 cm and fused on to B 10 cones (not shown) provided several $\text{SO}_2:\text{O}_2$ flow ratios. After passing through the flowmeters the two gases were mixed in a larger cylindrical chamber filled with glass beads and then passed through a drying flask containing phosphorous pentoxide into the reaction zone. Finally the gas mixtures were passed into the fume cupboard.

Oxygen and sulphur dioxide were individually metered using an 100 ml. analytical burette divided into units of 0.1 ml up which was swept a film of dilute teepol solution. A flask (1000 ml) was inser-

* The pressure of SO_3 over the melts was calculated from the composition of the entering $\text{SO}_2\text{-O}_2$ mixtures and the equilibrium constant for the reaction $2\text{SO}_2 + \text{O}_2 = 2\text{SO}_3$ at equilibrium at temperatures $> 650^\circ\text{C}$; see Appendix A.

ted between the gas train and the soap-film flowmeter to prevent direct contact of sulphur dioxide with the film (which absorbs the gas giving unsteady readings). In this way the volume of oxygen passing through the soap-bubble meter was displaced by equal volume of SO_2 passing through the capillary of the flowmeter in a given time. However the flask had to be flushed often with oxygen to avoid contamination of the soap-bubble meter with SO_2 .

The capillaries and the liquid level in the blow-offs were arranged so that the required manometer readings for each experiment were always kept constant. No change in the manometric levels was observed when the gas mixture was let into the reaction zone instead of up the bubble meter; the reaction in the melts would thus occur at atmospheric pressure. P V C tubing was used to connect the cylinders of both gases to the gas train; all the other parts of the train were entirely of pyrex glass with Quickfit ball joints to permit flexibility.

A special technique was adopted to prepare mixtures of low sulphur dioxide pressures:

Oxygen, dried over silica gel was fed into a capillary flowmeter (*n*-dibutyl phthalate) at constant pressure by means of a blow-off fitted to the ingoing side. The gas was then passed over a Morgan «Purox» alumina boat (15 mm wide, 8 mm deep, and 60 mm long) containing about 5 grams of a cobaltous sulphate sample (of 97.5 + % purity, obtained from BDH Chemicals Ltd.) and placed at the centre of a horizontal mullite tube, 3.5 cm diam. and 50 cm long, which was itself supported inside a 5 cm diam. alumina furnace tube. The conversion of the entering oxygen to $\text{SO}_2\text{-O}_2$ mixtures is based on the principle that the O_2 gas in the furnace comes to equilibrium with the CoSO_4 sample as represented by



The sulphur dioxide in the gas was therefore varied by varying the temperature of the hot zone where the preceding reaction takes place.

The effluent $\text{O}_2\text{-SO}_2$ mixture was finally passed either into the reaction cell or into a flask of known volume where a gas sample could be trapped and subsequently analyzed as described in the Appendix B.

The mullite reaction tube was cemented on to the glass parts of the gas train by means of a synthetic resin, «Araldite», which is stable up to 200°C . But

this had to be renewed periodically as it is slightly attacked by the SO_3 produced from the S deposits which accumulate in the cold ends of the furnace. The furnace tube (38 cm long) carried a Nicralloy winding (wound for 32 cm with 22 s.w.g.; actual resistance of the furnace: 20 ohms) and was lagged so as to provide a constant temperature ($\pm 2^\circ\text{C}$) over a distance of about 8 cm inside the inner tube. The winding tube was surrounded by an asbestos case (23 cm \times 23 cm \times 38 cm) filled with firebricks with alumina powder around the tube. The temperature was regulated by means of a Sunvic energy regulator which maintained a constant power input to the furnace, and was measured by means of a Pt/Pt-13% Rh thermocouple, enclosed in a silica sheath placed inside the inner tube in the reaction zone. In most experiments the temperature was maintained constant to $\pm 5^\circ\text{C}$.

The CoSO_4 was dried in an oven at 150°C for about 8 hours before placing into the sulphur dioxide generating furnace. The furnace was then heated to the desired temperature, the circulation of oxygen was started and the boat was pushed slowly into the hot part of the furnace by means of a silica rod.

This gas train is shown in fig. 2.

FURNACES AND CONTROLS. A horizontal nicralloy wound furnace (described above) was used to prepare the SO_2 - O_2 gas mixtures with low sulphur dioxide partial pressures. A Kanthal wire-wound furnace, of the conventional vertical type, was needed for the SO_3 monitoring galvanic cell and with its temperature control and measurement is described below.

The size of the Kanthal furnace was dictated by the geometry of the cell assembly. It was estimated by analogy with similar furnaces that a power of about 1300 watt would be enough to compensate for heat losses at the operating temperature (900°C). Therefore the winding was estimated (see fig. 3) and 28.3 yards of 18 s.w.g. Kanthal wire were used. As a result the resistance of the furnace was found to be 34 ohms and the time required to get to 900°C was about 100 minutes. The silica winding tube (36 cm long and 10 cm bore) was covered with a layer of alumina cement and surrounded by an asbestos box (38 cm \times 38 cm \times 38 cm) filled with firebricks (Morgan Crucible Ltd.) and alumina powder. The free ends of the wire were fixed by giving a cut length of the wire a single turn around the tube and tightly twisting the ends with the free end of the leading turn of the winding. This prevented «burning out» when the heating current was on. The furnace temperature was controlled by a Eurotherm controller, model PID/SCR-25. Temperatures were measured by Pt/Pt-13% Rh thermocouples made by winding together about 5 mm of the ends of a platinum and a platinum-13% rhodium wire (supplied by Johnson Matthey Ltd.) and fusing the two together in an oxygen-gas flame. Survey of the temperature distribution in the empty furnace chambers (see fig. 3) showed that the oven temperature zones consisted of 15 cm within a 30°C span and 10 cm within a 10°C span, but under conditions closely duplicating those present during the experiments it was possible to control the temperature between the winding tube and reaction tube to better than $\pm 5^\circ\text{C}$ over a vertical length, of 15 cm. An earthed, thick-walled Ni-20% Cr screen was placed inside the silica tube and surrounding the cell to smooth out the temperature gradient and reduce electrical noise on the electrodes. The exterior casing of the furnace was also electrically grounded. The temperature inside the cell envelope was measured by a Pt/Pt-Rh thermocouple placed

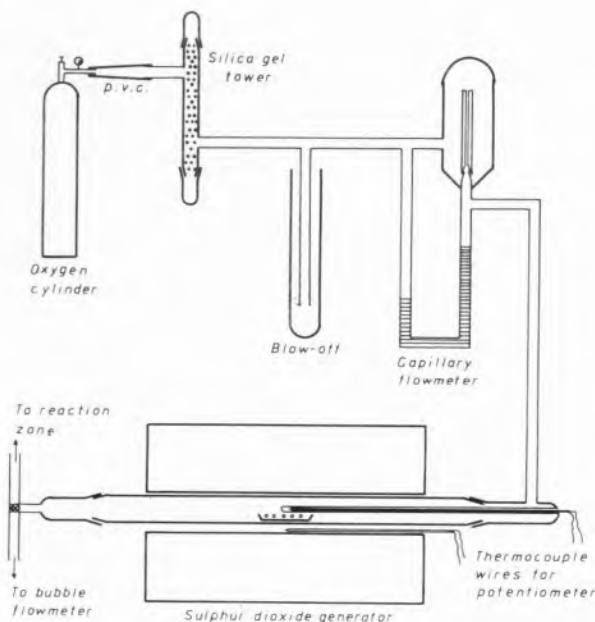


Fig. 2

Schematic representation of the SO_2 generating train

Design of the winding:

$$I = \frac{P}{V \cos \phi} \quad P = 1300 \text{ watts} \quad I = \frac{1300}{220} = 6 \text{ amperes}$$

$$V = 220 \text{ volts}$$

$$R = \frac{V}{I} \quad \cos \phi = 1 \quad R = \frac{220}{6} = 35 \text{ ohms}$$

$$\text{Length of winding} = 28.3 \text{ yards} \therefore \frac{35}{28.3} = 1.23 \text{ ohms/yard}$$

Distance from the top (cm)		E. M. F. readings (mV)		E. M. F. corrected (mV)		Temperature (°C)	
0.3	1.2	4.342	5.911	4.477	6.046	502	641
2.3	3.1	6.868	7.168	7.003	7.303	722	747
4.3	5.1	7.513	7.656	7.648	7.791	775	787
6.3	7.3	7.831	7.945	7.966	8.080	801	810
8.3	9.3	8.065	8.206	8.200	8.341	820	831
10.3	11.3	8.324	8.411	8.459	8.545	841	848
12.3	13.3	8.500	8.620	8.635	8.755	855	864
14.3	15.2	8.707	8.863	8.842	8.998	871	883
16.3	17.3	8.908	8.921	9.043	9.056	887	888
18.3	19.3	9.007	9.977	9.142	9.112	895	892
20.3	21.2	8.971	9.014	9.106	9.149	892	895
22.1	23.1	9.046	8.960	9.181	9.095	898	891
24.2	25.2	8.944	8.911	9.079	9.046	890	887
26.3	27.2	8.873	8.796	9.008	8.931	884	878

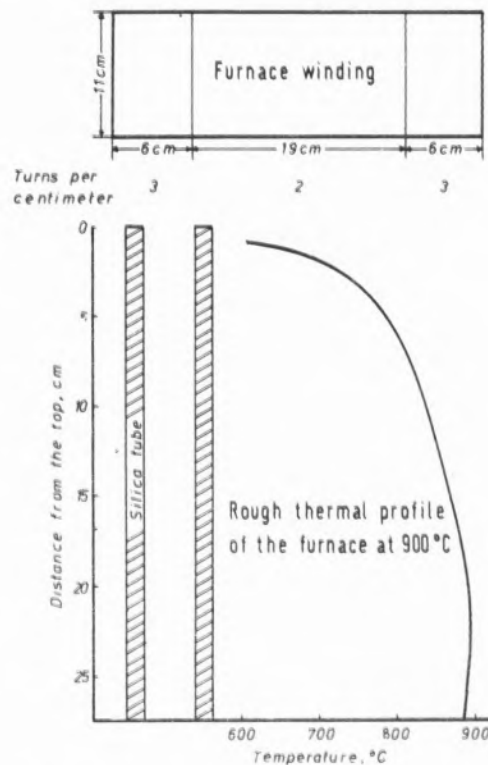


Fig. 3
Furnace winding and axial temperature profile

beside and at the same depth as the electrolyte platinum container. This was done to avoid variation of the thermal emf of the junction by melt contamination and its reading was regarded as the true reaction temperature in the melt because, in several experiments, it was compared directly with the temperature indicated by a Pt-Rh thermocouple immersed directly in the melt and agreement was within 2°C.

Slight variations of the temperature of the hot zone could be easily corrected by means of the Eurotherm controller and experiments could therefore be conducted at 900°C ± 5°C over long periods.

CELL AND PROCEDURE. An experimental assembly to test the sulphur trioxide gauge is illustrated schematically in fig. 4. It consists of the electrically heated furnace described above, with a top opening for inserting the gauge assembly. The gauge consists of two similar electrodes each enclosed in a 9 mm OD mullite membrane. Each electrode has a closed hemispherical end and is filled with pure Na₂SO₄ to a level of 15 mm. A platinum electrode wire 0.3 mm in diameter is immersed approximately 10 mm into the salt melt. The platinum wire is threaded through

an alumina inlet tube of approximately 3 mm OD. The wire was cleaned simply by heating it to redness immediately before use. Both electrodes are immersed in a common Na₂SO₄ bath contained in a platinum crucible. The Pt electrodes of the cell are connected to a Vibron Model 33B-2 high impedance (10¹⁷Ω), low capacity (20 pF), electrometer, which measures the cell emf*. Each electrode has an independent gas supply. The gas supply to the reference electrode is a fixed mixture of SO₂ and O₂ obtained by means of the gas train described above. Through the working electrode several O₂/SO₂ mixtures are allowed to flow and the emf is continuously recorded during changes in O₂, SO₂ partial pressure. The accuracy of the measured emf's is ± 20 mV. In the early experiments, blockage of the gas inlet tubes was commonly observed. This was eliminated by terminating the alumina tube about 2 mm above the salt melt, but as a result of not bubbling the gas directly into the electrolyte much longer times were required for the system equilibration.

* The output of the electrometer was continuously recorded on an x-t recorder Servoscribe 2s type RE571.20.

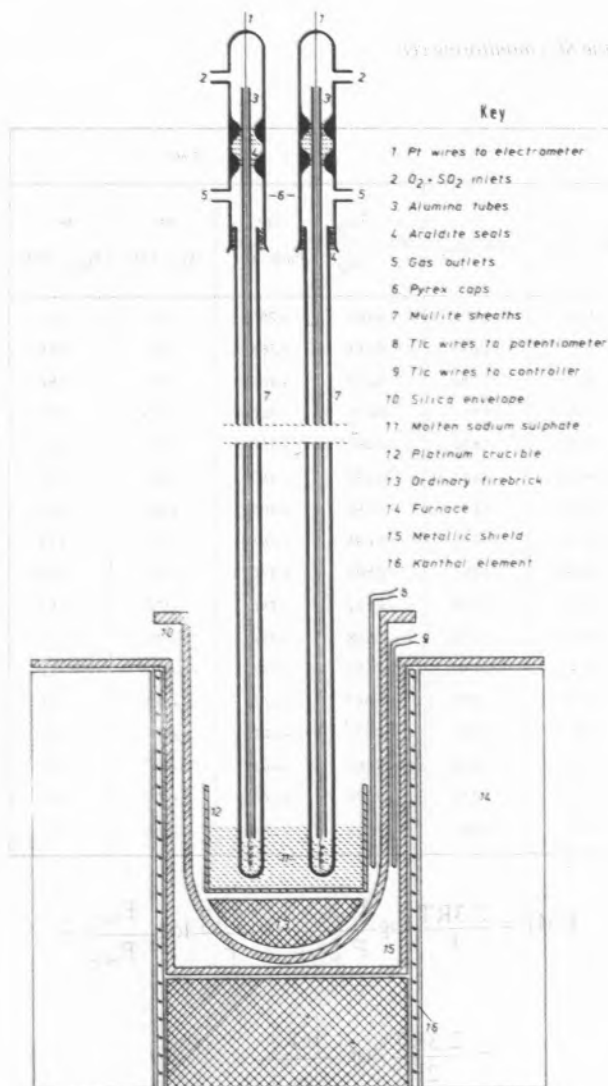


Fig. 4

Sulphur trioxide gauge test assembly-schematic

3. RESULTS AND DISCUSSION

Once the SO_3 monitoring cell was assembled as described in the experimental procedure above, the electrodes were kept in the molten sulphate bath at 900°C for about 48 hours for the system to reach equilibrium. A negligible cell voltage was then recorded, indicating the absence of a thermoelectric emf which would occur if a temperature gradient existed across the electrolyte.

When SO_2/O_2 mixtures obtained by means of the SO_2 generating train were added to the working electrode its potential became more positive and steady but the variation of the gas partial pressures

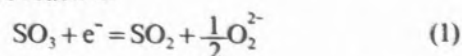
over the melt (in the range of P_{SO_3} from 10^{-6} – 10^{-4} atm) did not produce any well-defined potential changes. Moreover it was later observed that the potential taken up by the electrode is equal to that at the same electrode under pure oxygen at atmospheric pressure. Higher SO_2 pressures were then progressively added to the working electrode, the SO_2 – SO_2 gas mixer being the electrode gas supply. Stable potentials were obtained after SO_2 was admitted to the electrode but the times required for their establishment varied from 12 hours at the lowest sulphur dioxide pressures employed to about 2 hours for equilibrium pressures in excess of 0.15 atm.

At the end of these experiments the gas addition was stopped and time was allowed for the electrode potential return to its original value; after 5 days the cell emf was about +100 mV and it was decided to pass oxygen into the working electrode to clear all its SO_2 , i.e., for the e.m.f. to reach a stable and negligible value.

In the second and third series of experiments oxygen and sulphur dioxide respectively, at atmospheric pressure, were allowed to flow through the reference electrode and O_2/SO_2 mixtures were readmitted to the working electrode. Attempts to measure very small SO_3 pressures were not successful again. The slowness with which equilibrium is established after sulphur dioxide is admitted to the working electrode still was the characteristic feature of these experiments.

The results of the emf measurements at 900°C are summarized in Table 1 and shown in Graphs 1 and 2.

In a recent paper [12] it was shown that when the SO_2 and O_2 concentration at the $\text{Pt}, \text{O}_2, \text{SO}_2/\text{SO}_4^{2-}$ electrode were varied from 0.136 to 0.674 atm and 0.217 to 0.821 atm, respectively, the emf of this electrode vs. a silver, silver ion reference electrode at 900°C is a linear function of $\log P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}$ (as it is depicted in Graph 3, based on the data by SEQUEIRA and HOCKING [12]) and the data are consistent with the electrode reaction



which implies that the basic electron transfer step is equilibrium

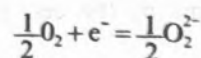
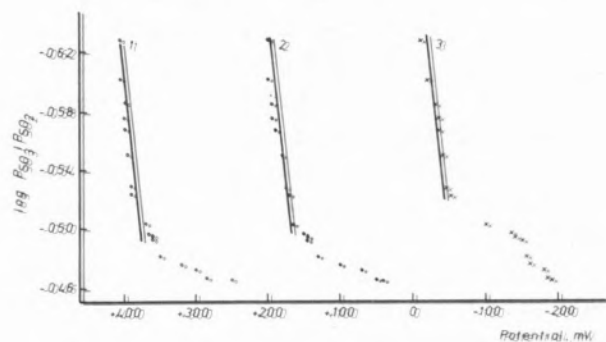


Table I
Cell potentials, at $900^{\circ} \pm 5^{\circ}\text{C}$, for the SO_3 monitoring cell

Working electrode									EMF, mV		
O_2	SO_2	O_2	SO_2	SO_3	$\log_1 P'_{\text{O}_2}$	$\log_1 P'_{\text{SO}_2}$	$\log_1 P'_{\text{SO}_3}$	$\log_1 \frac{P'_{\text{SO}_3}}{P'_{\text{SO}_2}}$	Ref:	Ref:	Ref:
flow rate	flow rate	p. pressure	p. pressure	p. pressure					Pure air	$P_{\text{O}_2} = 1 \text{ atm}$	$P_{\text{SO}_2} = 1 \text{ atm}$
millim	millim	atm	atm	atm							
4.7	1.5	0.96.9	0.023.1	0.00.79	-0.01.368	-1.63.6	-2.10.1	-0.46.5	+25.0	+4.0	-1.9.0
5.4	2	0.96.4	0.026.7	0.00.9.1	-0.01.5.9.2	-1.57.3	-2.03.9	-0.46.6	+28.5	+5.0	-1.8.5
4.5	3	0.9.37	0.04.7.1	0.01.5.9	-0.02.8.2.6	-1.32.7	-1.79.9	-0.4.7.2	+30.0	+7.0	-1.8.0
4.8	4	0.9.2.2	0.05.8.2	0.01.9.5	-0.03.5.2.7	-1.23.5	-1.71.1	-0.4.7.6	+32.0	+10.0	-1.6.0
5.4	6	0.8.9.9	0.07.6.1	0.02.5.1	-0.04.6.2.4	-1.11.9	-1.60.0	-0.4.8.1	+35.0	+13.0	-1.5.5
4.5	7.5	0.8.5.5	0.11.0	0.03.5.4	-0.06.8.0.3	-0.95.8.9	-1.45.1	-0.4.9.2	+36.0	+14.5	-1.5.0
4.5	8	0.8.4.6	0.11.7	0.03.7.3	-0.07.2.6.3	-0.93.3.8	-1.42.8	-0.4.9.4	+36.0	+14.5	-1.4.0
4.3	8	0.8.4.0	0.12.1	0.03.8.7	-0.07.5.7.2	-0.91.6.5	-1.41.2	-0.4.9.6	+36.5	+15.0	-1.3.5
4.5	10	0.8.1.4	0.14.1	0.04.4.4	-0.08.9.3.8	-0.84.9.6	-1.35.2	-0.5.0.3	+37.0	+16.5	-1.0.0
3.6	12	0.7.4.3	0.19.8	0.05.9.4	-0.11.2.9.0	-0.70.3.3	-1.22.6	-0.5.2.2	+39.0	+17.0	-5.0
3.6	13	0.7.2.6	0.21.1	0.06.2.6	-0.11.3.9.1	-0.67.5.7	-1.20.3	-0.5.2.8	+39.0	+17.5	-4.5
3.6	18	0.6.5.4	0.27.0	0.07.6.0	-0.18.4.4	-0.56.8.6	-1.11.0	-0.5.5.0	+39.5	+18.0	-4.0
3.6	22	0.6.0.5	0.31.1	0.08.4.2	-0.21.8.2	-0.50.7.2	-1.07.5	-0.5.6.7	+4.0.0	+19.0	-3.5
3.0	20	0.5.8.2	0.33.0	0.08.7.7	-0.23.5.1	-0.48.1.7	-1.05.7	-0.5.7.5	+4.0.0	+19.5	-3.5
3.0	22	0.5.5.8	0.35.1	0.09.1.3	-0.25.3.4	-0.45.4.6	-1.03.9	-0.5.8.5	+4.0.0	+19.5	-3.0
2.7	23	0.5.1.8	0.38.6	0.09.6.6	-0.28.5.7	-0.41.3.9	-1.01.5	-0.6.0.1	+4.0.5	+20.0	-2.0
2.8	30	0.4.5.8	0.44.0	0.10.4	-0.34.1.0	-0.35.6.1	-0.98.5	-0.6.2.9	+4.0.5	+20.0	-1.0



Graph 1

Effect of $P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}$ ratio on the emf of the SO_3 gauge determined fixing the reference pressure and varying the SO_2/O_2 flow rates through the working electrode

Curve 1, reference pure air; curve 2, reference O_2 pressure 1 atm; curve 3, reference SO_2 pressure 1 atm

If it is assumed that equilibrium (1) exists at each electrode of the SO_3 gauge then it can easily be shown that the emf of the cell is given by the relation

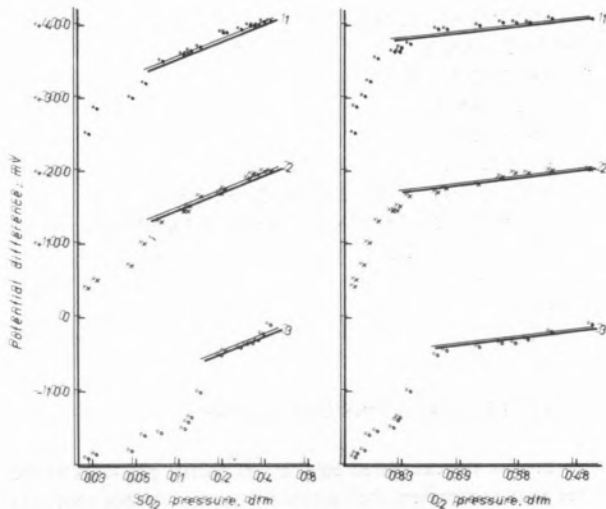
$$\text{EMF} = \frac{2.3RT}{F} \log \frac{P'_{\text{SO}_3}}{P'_{\text{SO}_2}} - \frac{2.3RT}{F} \log \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}} + \frac{2.3RT}{2F} \log \frac{|\text{O}_2^{2-}|}{|\text{O}_2^{2-}'|}$$

where P'_{SO_3} , P'_{SO_2} , $|\text{O}_2^{2-}'|$ and P_{SO_3} , P_{SO_2} , $|\text{O}_2^{2-}|$ are the concentrations of SO_3 , SO_2 and O_2 at the reference and working electrodes, respectively. In the present experiments the conditions at the reference electrode were fixed and consistency of the data obtained with the relation

$$\text{EMF} = \text{const} - \frac{2.3RT}{F} \log \frac{P_{\text{SO}_3}}{P_{\text{SO}_2}}$$

was checked.

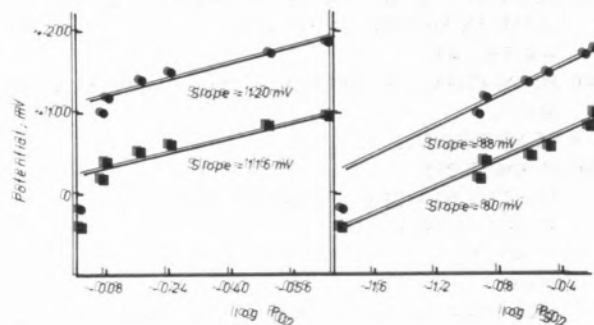
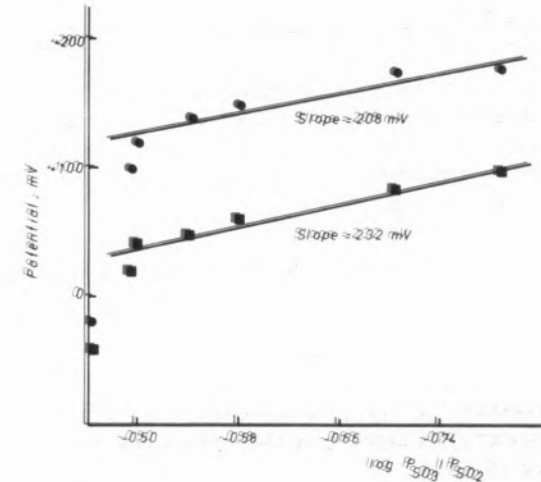
The plots of emf vs. $\log P_{\text{SO}_3}/P_{\text{SO}_2}$ shown in Graph 1 follow a straight line relationship as predicted from that relation at SO_3 pressures higher than 0.05 atm. At lower pressures gross deviations are observed and even considering the many possible sources of error (including measurement of the temperature



Graph 2

Sulphur dioxide and oxygen in flowing gas mixture vs potential difference between electrodes for a constant reference pressure. Curve 1, reference pure air; curve 2, reference O₂ pressure 1 atm; curve 3, reference SO₂ pressure 1 atm

and individual flow rate and departure from basic assumptions governing the use of that relation) which may enter into the measurements no satisfactory explanation is found for these deviations. Similar displacements are shown in Graph 2, it appearing that the mechanism proposed is valid only within a certain SO₃ (SO₂) concentration range. Due to this uncertainty and the extreme slowness of the electrode processes the initial purpose of using the gauge for the continuous monitoring of the acidity of the corrosive melts was not realized. However, this study shows that the SO₃ gauge has potential application as a practical monitoring device for SO₂



Graph 3

Plot of potentials of (■) Pt, O₂, SO₂/SO₂⁻ and (●) Au, O₂, SO₂/SO₂⁻ electrodes at 900°C vs. log P_{SO₃}/P_{SO₂}, log P_{O₂} and log P_{SO₂}

and SO₃ in flowing gas mixtures and in addition confirms the previous finding [12] that the SO₂, O₂(Pt) electrode is basically an oxygen electrode.

APPENDIX A:

1. CALCULATION OF THE EQUILIBRIUM GAS PRESSURES

The thermodynamic data for the reaction



is given by RICHARDSON and JEFFES [9]. When the gas mixture reaches equilibrium in the hot zone, the ratio between the number of molecules (in a given time interval) becomes



2 - 2x : n - x : 2x : moles at equilibrium

The equilibrium constant K for this reaction is, therefore, given by

$$K = \frac{4x^2(2+n-x)}{(2-2x)^2(n-x)} = \frac{(2+n)x^2 - x^3}{n - (2n+1)x + (2+n)x^2 - x^3} \quad (2)$$

At each temperature K can be calculated from equation (1) since $\Delta G^0 = -4.575 T \log K$. Hence K is 0.1213 at 1173°K. Substituting this into (2) and separating the variables,

$$n = \frac{x^3 - 2x^2 - 0.13804 x}{x^2 + 0.27608(x - \frac{1}{2})} \quad (3)$$

The equilibrium partial pressures are given by

$$P_{\text{SO}_2} = \frac{2-2x}{2+n-x}; P_{\text{O}_2} = \frac{n-x}{2+n-x}; \text{ and } P_{\text{SO}_3} = \frac{2x}{2+n-x}$$

the total pressure being 1 atmosphere. These partial pressures can be obtained for any ingoing ratio $\text{SO}_2:\text{O}_2::2:n$, by means of the relation (3) which gives $x(0 < x < 1)$ as a function of n .

The computer programme in Fortran IV for the calculation of x , P_{SO_2} , P_{O_2} and P_{SO_3} is as follows:

```

PROGRAM SO3CAL (INPUT,OUTPUT,TAPE5=IN-
  PUT,TAPE6=OUTPUT)
  WRITE(6,100)
100 FORMAT(15X8HFLOWRATE,13X,8HEXPECTED)
  WRITE(6,200)
200 FORMAT(11X,7HSULPHUR,6X,6HOXYGEN,7X,
  ,5HRATIO,6X,4HPSO2,6X,3HPO2,5X,4HPSO3)
  WRITE(6,300)
300 FORMAT(11X,7HDIOXIDE,19X,6HSO2/O2,4X,5H
  (ATM),5X,5H(ATM),3X,5H(ATM))
  WRITE(6,400)
400 FORMAT(9X,11H(CM3.MIN - 1),2X,11H(CM3.MIN - 1))
  M = 0
  9 READ(5,500)SO2,O2
500 FORMAT(2F5.1)
  C M IS THE NUMBER OF EXPERIMENTS
  C START OF PROGRAM
  IF (SO2)2,2,1
  1 M = M + 1
  C AN IS THE INITIAL NUMBER OF MOLES OF O2 PER
  EVERY TWO MOLES OF SO2
  AN = 2.*O2/SO2
  ITEST = 2
  MAXFUN = 100
  X = 0.02
  C THE SUBROUTINE VDOIA IS A LIBRARY ROUTINE
  C SEE POWELL M.J.D. (1965) A METHOD FOR
  MINIMISING A SUM OF SQUARES
  C OF NON-LINEAR FUNCTIONS WITHOUT
  CALCULATING DERIVATIVES
  C THE COMPUTER JOURNAL, VOL.7, PAGE 303
  8 CALL VDOIA(ITEST,X,F,MAXFUN,0.0000001,
  ,0.000001,0.1)
  GO TO (4,5,6,7),ITEST
  4 IF(X.LT.0.0.OR.X.GT.1.0.)GO TO 10
  ANUM = X*(X**2-2.*X-0.13804)
  DEN = X**2 + 0.27608*(X-0.5)
  F = (AN-ANUM/DEN)**2
  GO TO 8
  10 F = (X-0.5)**2*100
  GO TO 8
  C ROUNDING ERRORS
  6 WRITE(6,700)
700 FORMAT(70H ROUNDING ERRORS WILL HAVE
  MADE IT IMPOSSIBLE TO ACHIEVE
  THIS ACCURACY)
  GO TO 5
  7 WRITE(6,800)
800 FORMAT(53H MAXFUN FUNCTION EVALUATIONS
  WILL HAVE BEEN ASKED FOR)

```

C— MINIMUM FOUND

5 D = 2. + AN-X

PSO2 = 2.*(1.-X)/D

PO2 = (AN-X)/D

PSO3 = 2.*X/D

R = SO2/O2

WRITE(6,600) SO2,O2,R,PSO2,PSO3,X,F

600 FORMAT(12X,F5.1,7X,F5.1,8X,F6.3,3X,F7.5,4X,F5.3,
 ,3XF7.5,3X,E12.5)

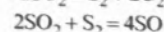
3 GO TO 9

2 STOP

END

2. THEORETICAL CONSIDERATIONS

In order for the calculated equilibrium partial pressures of the three gases to represent their actual pressures in the hot zone, it is essential that no side reactions occur to any appreciable extent. The most likely side reactions are:



and



Rather divergent thermodynamic data exist for the above reactions as shown in Table II.

The differences originate mainly in the choice of dissociation energy for S_2 and SO . Of the different values, CARTER and MACFARLANE, [2] conclude, on the basis of some preliminary experiments, that the data by KELLEY [7] are to be preferred.

The effect on the gas composition of the different data will be illustrated by an example. Taking a temperature of 1200°K, and arbitrary values of 0.1 atm for P_{SO_2} and P_{O_2} , the data by ST. PIERRE and CHIPMAN [15] give the S_2 -pressure equal to 3.76×10^{-13} , the S-pressure equal to 1.76×10^{-11} and the SO -pressure equal to 1.44×10^{-6} atm. In comparison the data by RICHARDSON and JEFFES [9] give the S_2 -pressure equal to 1.39×10^{-24} , the S-pressure equal to 2.01×10^{-16} and the SO -pressure equal to 1.91×10^{-8} atm, whereas the data by KELLEY [7] and COUGHLIN [3] give even smaller pressures.

Due to all uncertainties in the thermodynamic data, no correction was made for the three side reactions, and the limitation of the results for that reason must be kept in mind.

Other possible side reactions are the polymerization of S_2 to S_4 , S_6 and S_8 molecules. Thermodynamic data show clearly that these do not occur to any significant extent in the range of pressures and temperatures covered by the present investigation. The flow of gas during the experiments was in the range of 50 cm^3/min . (2.9 cm^3 per sec. cm^2 down the 0.3 cm bore tube normally used). By comparison with the measured segregation in systems tabulated by RICHARDSON and ALCOCK [8], no change in composition due to thermal diffusion was feared in the system $\text{SO}_2/\text{O}_2/\text{SO}_3$ at the working temperature.

The data present in Table I were obtained for the SO₂/O₂ ratios used at 900°C

Table I

FLOWRATE		EXPECTED RATIO SO ₂ /O ₂	P _{SO₂} (atm)	P _{O₂} (atm)	P _{SO₃} (atm)	x
SO ₂ cm ³ min ⁻¹	O ₂ cm ³ min ⁻¹					
1.0	47.0	.021	.01554	.979	.00535	.25630
1.5	47.0	.032	.02312	.969	.00793	.25530
1.5	45.0	.033	.02413	.968	.00827	.25517
2.0	54.0	.037	.02673	.964	.00914	.25483
2.0	46.0	.043	.03124	.958	.01065	.25423
3.0	45.0	.067	.04711	.937	.01588	.25213
3.5	47.0	.074	.05234	.930	.01758	.25143
4.0	48.0	.083	.05820	.922	.01947	.25064
5.0	45.0	.111	.07612	.899	.02513	.24822
7.5	45.0	.167	.10998	.855	.03541	.24355
8.0	45.0	.178	.11645	.846	.03731	.24264
10.0	56.0	.179	.11691	.846	.03744	.24258
8.0	43.0	.186	.12121	.840	.03869	.24198
10.0	47.0	.213	.13623	.821	.04298	.23985
10.0	45.0	.222	.14142	.814	.04444	.23911
12.0	36.0	.333	.19800	.743	.05942	.23084
13.0	36.0	.361	.21099	.726	.07137	.22314
21.0	47.0	.447	.24847	.680	.07137	.22314
18.0	36.0	.500	.26997	.654	.07604	.21976
22.0	36.0	.611	.31105	.605	.08424	.21311
20.0	30.0	.667	.32986	.582	.08768	.20999
33.0	47.0	.702	.34132	.569	.08967	.20805
22.0	30.0	.733	.35109	.558	.09131	.20639
23.0	27.0	.852	.38559	.518	.09663	.20039
30.0	28.0	1.071	.44045	.456	.10358	.19040
33.0	18.0	1.833	.57131	.317	.11198	.16388
52.0	18.0	2.889	.67418	.217	.10927	.13947
35.0	9.0	3.889	.73327	.163	.10326	.12343

Table II

AUTHOR	250 ₂ + S ₂ + 2O ₂		S ₂ + 2S		250 ₂ + S ₂ + 4S	
	ΔT° in cal (av)	κ _{1000°C}	ΔT° in cal (av)	κ _{1000°C}	ΔT° in cal (av)	κ _{1000°C}
Kelley (1937)	172,630 - 33,677	1.112 × 10 ¹²	101,000 - 25,877	2.051 × 10 ¹³	117,000 - 4,007	1.162 × 10 ¹⁰
Richardson and Jeffes (1952)	173,240 - 34,627	1.390 × 10 ¹²	77,250 - 29,777	2,897 × 10 ⁹	75,000 - 39,677	8,674 × 10 ⁶
St-Pierre and Chapman (1954)	108,400 - 34,017	3.760 × 10 ¹³	83,000 - 27,477	8,824 × 10 ¹⁰	97,000 - 39,677	1.162 × 10 ⁹
Coughlin (1951)	172,650 - 27,127	2,889 × 10 ¹⁷	—	—	188,500 - 39,677	3,358 × 10 ¹⁶

corresponding to various pre-selected ratios; the flow rates being selected so that the total flow rate was of the order of 50 cm³/min. For analysis the SO₂/O₂ gas flow was passed for about 30 minutes into two gas bubblers, containing dilute acidic solutions of hydrogen peroxide, which, according to GREENBURG and JACOBS [5], oxidize sulphur dioxide quantitatively to sulphuric acid. The amount of sulphuric acid formed was then titrated with a standard sodium hydroxide solution (0.2 N)*. Knowing the volume of the gas passed into the absorption flask, the sulphur dioxide content of the gas was easily calculated and the experimental SO₂/O₂ ratios were derived and compared with the theoretical values (Table III). The overall error in the gas analysis was quoted as ± 3.0%.

No explanation has been found for the larger error observed in one mixture containing SO₂:9O₂ (see Table IV), but this deviation was not considered of importance since the errors in the other tests were much smaller.

* Details of the specific amounts and concentrations of all reagents (except conc. of NaOH) and their preparation are described in [16].

APPENDIX B
GAS ANALYSIS

The ability of the SO₂-O₂ gas mixer to provide SO₂:O₂ mixtures at a constant, pre-determined ratio was tested by making up a number of gas mixtures and analysing them. The flow rates of sulphur dioxide and oxygen were adjusted to give mixtures

Table III
Comparison of calculated and experimental ratios of SO₂/O₂
prepared using the gas mixer train

Flow rate		Expected ratio SO ₂ /O ₂	Experimental ratio SO ₂ /O ₂	Deviation from expected ratio %	
Sulphur dioxide cm ³ /min.	Oxygen cm ³ /min.				Av
170	470	0.021	0.029	-3.6	-3.1
170	470	0.021	0.015	-2.5	
170	470	0.021	0.015	-3.1	
50	450	0.111	0.100	-9.9	-5.2
50	450	0.111	0.114	-2.4	
50	450	0.111	0.107	-3.2	
151	398	0.447	0.431	-3.5	-2.7
151	398	0.447	0.436	-2.0	
151	398	0.447	0.435	-2.6	

Table IV
Comparison of calculated and experimental pressures of SO₂/O₂
prepared using the SO₂ generator

Results by gas analysis				Experimental P _{SO₂} × P _{O₂} atm ²	Theoretical P _{SO₂} × P _{O₂} atm ²	Temp. of CoSO ₄ °C
SO ₂ conc. p.p.m.	Total flow rate ml/min.	SO ₂ p. pressure atm	O ₂ p. pressure atm			
331	48	3.31 × 10 ⁻⁵	1	1.086 × 10 ⁻⁹	1.038 × 10 ⁻⁹	692
323	51	3.23 × 10 ⁻⁵	1	1.043 × 10 ⁻⁹	1.038 × 10 ⁻⁹	692
1470	50	1.47 × 10 ⁻⁴	1	1.988 × 10 ⁻⁸	2.079 × 10 ⁻⁸	726
1450	49	1.45 × 10 ⁻⁴	1	2.103 × 10 ⁻⁸	2.079 × 10 ⁻⁸	726

The gas leaving the low sulphur dioxide pressure generator was also passed through the hydrogen peroxide absorbing solution at the rate of 50 cm³/min for 24 hours and subsequently analyzed as described for the gas from the SO₂/O₂ gas mixer*. The equilibrium SO₂, O₂ partial pressures from the CoSO₄ sample were then compared with the calculated values**. Typical results are given in Table IV which shows the ability of the SO₂ generating technique to prepare mixtures of very low sulphur dioxide partial pressures.

Analysis of the gases leaving the reaction melts was not used since it is well established that the SO₂/O₂ mixtures reach equilibrium at the experimental temperature (900°C), which results in the production of SO₃ (in presence of Pt catalyst) by the reaction 2SO₂ + O₂ = 2SO₃ [4,6]. Additional evidence for the production of SO₃ by this reaction has also been indicated by results given in this paper obtained by measuring the emf of the concentration

* For these gas analyses a 0.02 N titrating solution was prepared by dilution of the 0.2 N sodium hydroxide solution used for the analysis of the gas mixture with much greater SO₂ pressures.

** The simple equation, $\Delta G^\circ = 172,085 + 137.0 T \text{ cal}[1]$ was used to calculate the thermodynamic equilibrium constants (K) at T = 965° and 999°K for the reaction 2CoO + 2SO₂ + O₂ = 2CoSO₄, by means of the relation $\Delta G^\circ = -4.575 T \log K$.

cell which has been set up for the continuous monitoring of SO₂ and SO₃ in the entering gas mixtures.

REFERENCES

- [1] C. B. ALCOCK, K. SUDO, S. ZADOR, *Trans. Met. Soc. AIME*, **233**, 655 (1965).
- [2] P. T. CARTER, T. G. MACFARLANE, *J. Iron Steel Institute*, **185**, 54 (1957).
- [3] J. P. COUGHLIN, *U.S.A. Bur. Mines Bull.*, **542** (1954).
- [4] A. J. B. CUTLER, *J. Appl. Electrochem.*, **1**, 19 (1971).
- [5] L. GREENBURG, M. B. JACOBS, *Ind. Eng. Chem.*, **48**, 1517 (1956).
- [6] M. G. HOCKING, Ph.D. Thesis, University of London, 1962.
- [7] K. K. KELLEY, *U.S.A. Bur. Mines Bull.*, **406** (1937).
- [8] F. D. RICHARDSON, C. B. ALCOCK, «Physicochemical Measurements at High Temperatures», ed. Bockris *et al.*, Butterworths, London, 1959.
- [9] F. D. RICHARDSON, J. H. E. JEFFES, *J. Iron Steel Inst.*, **171**, 165 (1952).
- [10] F. J. SALZANO, L. NEWMAN, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 1273 (1972).
- [11] C. A. C. SEQUEIRA, Ph.D. Thesis, University of London, 1974.
- [12] C. A. C. SEQUEIRA, M. G. HOCKING, *Electrochim. Acta.*, **22**, 1161 (1977).
- [13] C. A. C. SEQUEIRA, M. G. HOCKING, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 145 (1978).
- [14] C. A. C. SEQUEIRA, M. G. HOCKING, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 179 (1978).
- [15] G. ST. PIERRE, J. CHIPMAN, *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 4787 (1954).
- [16] F. J. WELCHER (ed.), «Standard Methods of Chemical Analysis», vol. III A, D. Van Nostrand Comp., London, 1963, p. 631.

ACKNOWLEDGEMENTS

Part of this paper was presented at the 2nd National Meeting of Chemistry, January 3-5, 1979, Porto (communication 5C51). Our investigation has been carried out with aid of grants from Procurement Executive, Ministry of Defence (U.K.) and NATO (Research Grant 9-8-02, SRG/1).

RESUMO

Célula de concentração de SO₃ com possíveis aplicações no controlo da acidez de sulfatos fundidos (resultados preliminares).

O carácter ácido de sistemas agressivos do tipo metal - , óxido metálico - e sulfureto metálico-sulfato fundido pode definir-se à custa do trióxido de enxofre presente nesses sistemas. Neste artigo, descreve-se uma célula galvânica cuja f.e.m. é função da pressão parcial de SO₃ no sulfato de sódio fundido. A célula só é sensível a valores de P_{SO₃} (P_{SO₂}) compreendidos entre 0,05(0,16) e 0,1(0,44)atm. e, mesmo para esses valores, a sua resposta é extremamente lenta. Há pois que proceder a aperfeiçoamentos antes que ela possa ser usada na inspeção permanente da acidez de meios sulfáticos fundidos.



VIBRATIONAL AND ROTATIONAL DYNAMICS OF BENZONITRILE FROM RAMAN BANDSHAPES

The isotropic and anisotropic components of the $\nu_4(a_1)$ and $\nu_{10}(a_1)$ Raman bands of liquid benzonitrile have been recorded at several temperatures and in solutions with methanol, chloroform and carbon tetrachloride. The vibrational and rotational correlation times have been deduced and interpreted in terms of the vibrational and rotational dynamics of the benzonitrile molecules in the liquid.

1 — INTRODUCTION

The width of a Raman spectral line arising from internal vibrations of anisotropic molecules in a liquid is determined by both the vibrational and rotational relaxation processes [1,2]. Thus, information about vibrational and, under certain approximations, about rotational molecular motions can be obtained from Raman scattering. The method has been used successfully in the studies of several molecular liquids [3,4].

No assumptions are needed when Raman scattering is used to obtain information about the vibrational relaxation. Recent experiments have shown that each vibrational band in a molecule has its unique vibrational relaxation behaviour [5].

In contrast, assuming (i) there is no significant vibration-rotation coupling, (ii) there is no significant effect of molecular field on the Raman polarizability tensor, (iii) the time dependence of the correlation function associated with the isotropic and the anisotropic parts of the Raman polarizability tensor are identical, and (iv) the depolarization ratio is frequency independent, the rotational motion would impose the same effect for all vibrational bands of a given symmetry [6].

In the present work we have carried out temperature, concentration and viscosity studies of benzonitrile, measuring both the polarized and depolarized components of the $\nu_4(a_1)$ and $\nu_{10}(a_1)$ modes, which correspond, respectively, to the symmetric stretch of the CEN bond and to the ring breathing.

2 — EXPERIMENTAL

The Raman spectra were recorded on a Varian Cary-82 spectrometer with samples illuminated by the 488.0 nm line of an Argon-ion laser 164. Typical laser power settings were about 400 mW with 1.5 cm^{-1} spectral slitwidth. Benzonitrile and other reagents were spectrophotometric grade and were used without further purification. Binary solutions were prepared with accuracy better than 2%. For temperature variation a glass cell with sample was placed in a copper block fitted with 100W-220V heaters. The accuracy of the temperature at the sample was within $\pm 1^\circ\text{C}$.

Raman scattering at 90° with electric vector either parallel (I_{VV}) or perpendicular (I_{VH}) to that of the

incident light was selected using oriented sheets of Polaroid in the scattered beams. In addition, a polarization 'scrambler' was included in the pre-monochromator optics of the Raman spectrometer.

The viscosities of all the samples at various temperatures were measured using an Ubbelohde viscometer thermostated in a constant temperature bath. Experimental I_{VV} spectra were corrected for the instrumental slitwidth without using any mathematical deconvolution process. For obtaining the anisotropic spectra from the I_{VV} and the I_{VH} Raman spectra, an iterative deconvolution method described elsewhere [7] has been used. Under these conditions, the measured vibrational and reorientational relaxation times precision would be, respectively, $\pm 10\%$ and $\pm 5\%$.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

3.1 — VIBRATIONAL RELAXATION

The I_{VV} halfwidths at halfheights corrected for the instrumental width for the ν_4 and ν_{10} Raman bands of benzonitrile upon dilution with methanol, chloroform and carbon tetrachloride are shown in fig. 1 and fig. 2.

The halfwidth of the isotropic Raman component does not vary upon dilution with the mentioned liquids. Both for the neat benzonitrile and its solutions with methanol, chloroform and carbon tetrachloride the vibrational relaxation time is about 1.7 psec for the $C\equiv N$ vibration, and about 7.5 psec for the vibration corresponding to the ring breathing.

LYNDEN-BELL [8] has developed a theory in which in the absence of three-particle correlation effects the vibrational linewidth of a mode of substance A in solution with substance B has the form:

$$\Delta w = \Delta_{AA} \rho_A D_{AA}^{-1} + \Delta_{AB} \rho_B D_{AB}^{-1}$$

where ρ_A and ρ_B are the number density of molecules A and B and D_{AA} and D_{AB} are the coefficients of self and mutual diffusion in the mixture. A solvent with no dipole moment and low polarizability and viscosity will lead to longer dephasing times, while a polar solvent with high viscosity will increase the linewidths. For the solutions under

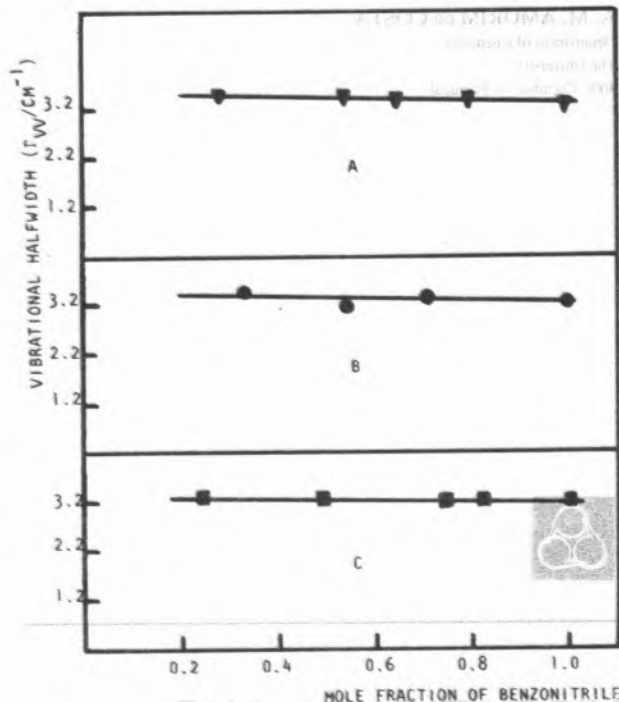


Fig. 1

Halfwidth at halfheight of the vibrational component of the ν_4 Raman band (Γ_{VV}) of benzonitrile as a function of mole fraction. A — benzonitrile-methanol mixture; B — benzonitrile-chloroform mixture; C — benzonitrile-carbon tetrachloride mixture

study the halfwidths of the isotropic Raman component of the benzonitrile ν_4 and ν_{10} bands do not vary upon dilution. Thus, in the vibrational profiles it is not necessary to insert the effects coming from correlations between oscillators as studied by Lynden-Bell.

The halfwidth of the isotropic Raman component is not modified by changing the solvent. This result seems to show that the deactivation of the vibrational energy is not accomplished through an energy level of the solvent. It seems reasonable to assume that the vibrational component is mainly due to a phase relaxation associated with molecular interaction between benzonitrile (considered as a solute) and the solvent.

As it has been observed for different kinds of molecules [9] the vibrational correlation time increases with increasing temperature. This result has been theoretically explained for the phase relaxation process on the basis of an evolution of the system towards the gas state [10]. However, in the temperature range of 20-60°C no significant

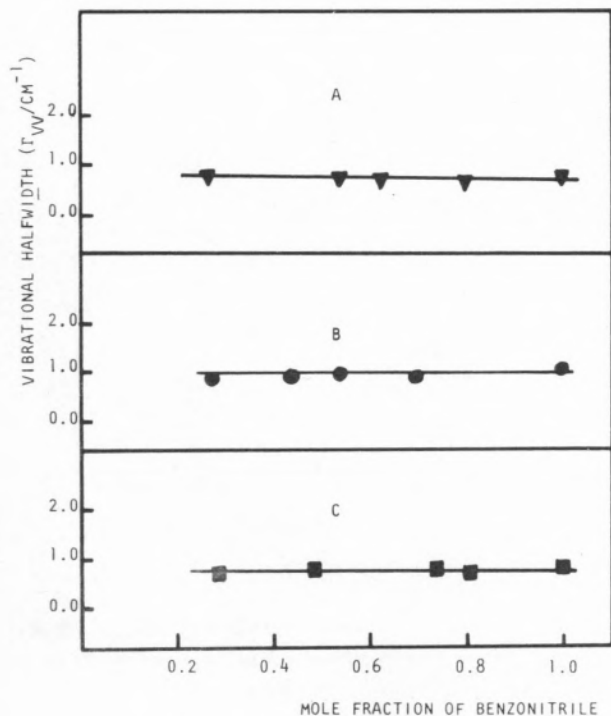


Fig. 2

Halfwidth at halfheight of the vibrational component of the ν_{10} Raman band (Γ_{VV}) of benzonitrile as a function of mole fraction. A — benzonitrile-methanol; B — benzonitrile-chloroform; C — benzonitrile-carbon tetrachloride

change was observed on the halfwidth of the isotropic Raman component of the ν_4 and ν_{10} bands of benzonitrile.

Finally, as it can be seen in fig. 3, the isotropic bandshape of the ν_4 and ν_{10} bands of benzonitrile is far from a Lorentzian shape. This result is in agreement with the theory proposed by BRATOS *et al.* [11] for a vibrational phase relaxation process in solution where there is no specific intermolecular interactions.

3.2 — ROTATIONAL RELAXATION

The reorientational relaxation times deduced from the ν_{10} Raman band of benzonitrile are shown as a function of temperature in fig. 4, together with viscosity data. Assuming a rate-activated process for the temperature dependence of the molecular reorientation times, the obtained τ_{or} lead to an activation energy of 2.8 Kcal mol⁻¹. This activation energy is mainly due to the activation energy in viscous fluid (derived from the viscosity) and is fairly comparable with values obtained for

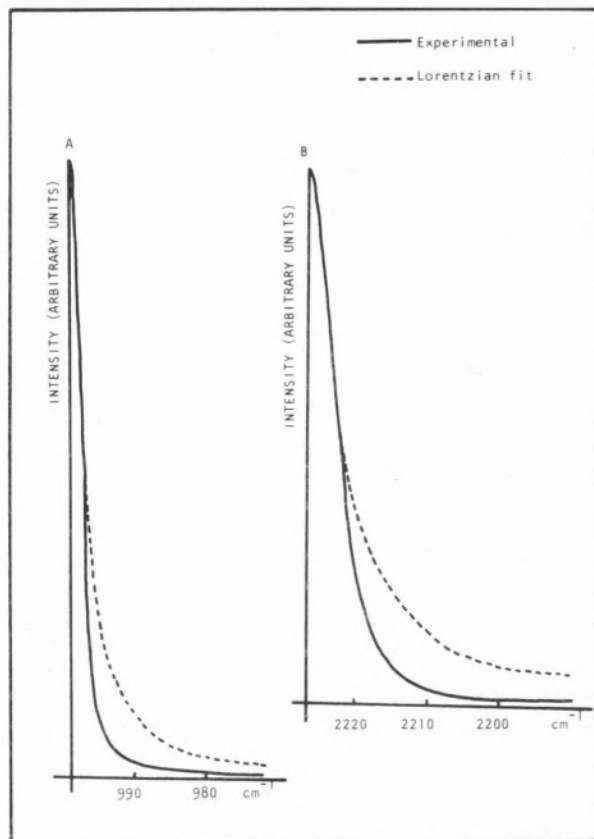


Fig. 3

Comparison of experimental and Lorentzian vibrational bandshapes for the ν_{10} (A) and ν_4 (B) Raman bands of pure benzonitrile, at 22°C

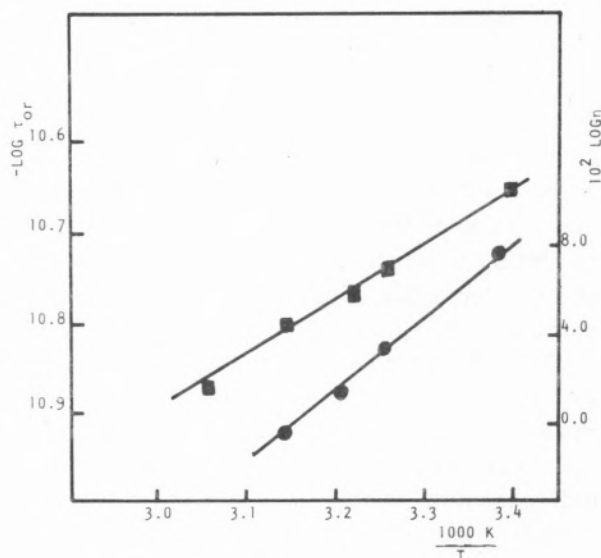


Fig. 4

Viscosity (●—●) and reorientational relaxation times (■—■) deduced from the ν_{10} Raman band of pure benzonitrile as a function of temperature

benzonitrile by depolarized Rayleigh light scattering [12], $3.05 \text{ Kcal mol}^{-1}$, and with values obtained in liquids consisting of weakly interacting molecules [13, 14].

The reorientational relaxation times deduced from the ν_{10} Raman band (1000 cm^{-1}) are larger than the reorientational relaxation times deduced from the ν_4 (2227 cm^{-1}) Raman band presented by WHITTENBURG and co-workers [12]. This kind of difference between reorientational relaxation times derived from different symmetric vibrations of the same molecule has been observed previously [6, 7, 15], whereas according to the simple theory they should be identical, as pointed out above.

These discrepancies may result from the necessity to correct for the pure vibrational component when analysing the depolarized lineshape of a Raman band by assuming that the vibrational lineshape can be taken from the polarized component of the band. This assumption is probably not correct because it is possible that in the depolarized scattering both the vibrational and the reorientational lineshape are perturbed by vibration-rotation coupling. According to MILLER and CLARKE [16], this coupling and consequent perturbation of the reorientational and depolarized vibrational component lineshapes can be interpreted in terms of a parameter R which depends on the particular vibrational mode and on the details of molecular interactions. Although the theory developed for the explicit evaluation of the parameter R applies strictly only to cases for which the polarized lineshape and the pure reorientational spectra are Lorentzian (which is not the case of the ν_4 polarized lineshape of benzonitrile, as mentioned above), it appears that a value of $R=0.2$ for the ν_4 (a_1) mode would remove the difference between the ν_4 and ν_{10} reorientational linewidths. This value of R is identical to the value of R reported by MILLER and CLARKE [16] for the CEN symmetric stretching in methyl cyanide. In fig. 5, fig. 6 and fig. 7 one notes that τ_{or} of the benzonitrile-methanol, benzonitrile-chloroform and benzonitrile-carbon tetrachloride solutions increases with increasing viscosity. The single particle reorientational relaxation time is related to the viscosity of the medium by the hydrodynamic models associated with the Stokes-Einstein relation. Under stick boundary conditions which stipulate that at the surface of the rotating molecule (particle) the

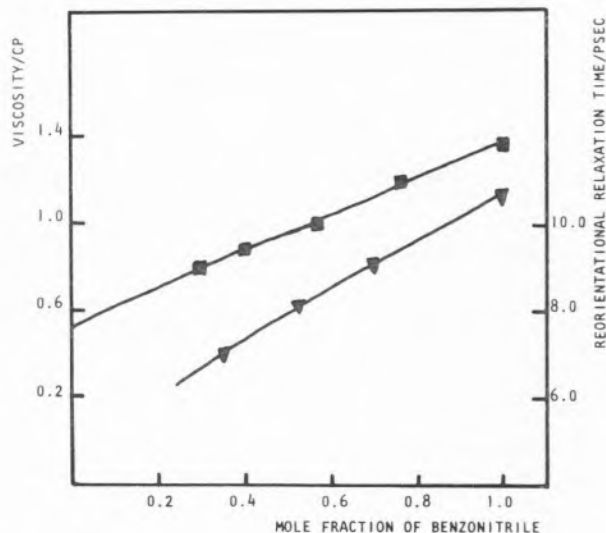


Fig. 5

BENZONITRILE-METHANOL MIXTURE: viscosity (■-■) and benzonitrile reorientational relaxation times (▼-▼) as a function of the mole fraction

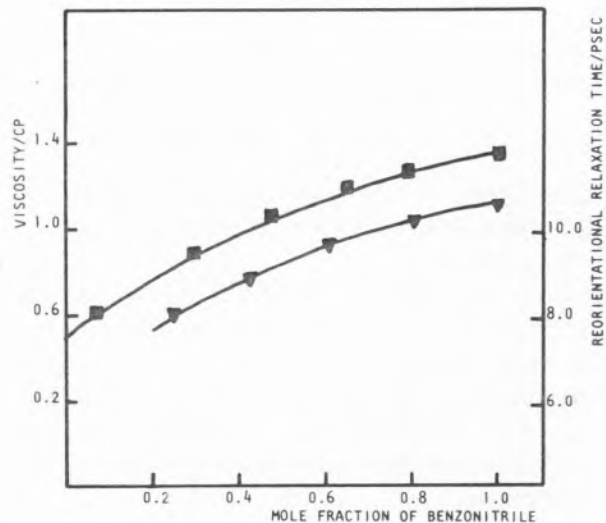


Fig. 6

BENZONITRILE-CHLOROFORM MIXTURE: viscosity (■-■) and benzonitrile reorientational relaxation times (▼-▼) as a function of the mole fraction

fluid (solvent) velocity is zero relative to the particle velocity, the Stokes-Einstein relation for the single particle relaxation time is

$$\tau_{or} = \left(\frac{V}{K}\right) \frac{\eta}{T}$$

where V is the molecular volume and η the viscosity of the medium.

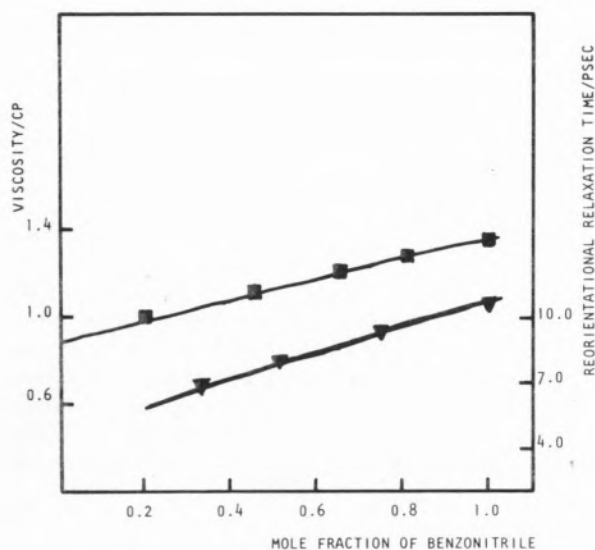


Fig. 7

BENZONITRILE-CARBON TETRACHLORIDE MIXTURE: viscosity (■) and benzonitrile reorientational relaxation times (▲) as a function of the mole fraction

Modeling benzonitrile as a sphere and as an ellipsoid, under stick boundary conditions the slope for the Stokes-Einstein function is, respectively, $5.8 \times 10^3 \text{ psec K cp}^{-1}$ and $6.0 \times 10^3 \text{ psec K cp}^{-1}$; under slip boundary conditions, a value of $1.4 \times 10^3 \text{ psec K cp}^{-1}$ is obtained for the same slope [12]. The experimental value we have obtained from fig. 8 is $4.1 \times 10^3 \text{ psec K cp}^{-1}$. Thus, the stick model seems to agree better with experiment. As it has been shown [18], reorientation about the axis in the ring of benzene derivatives follows better the stick model, while reorientation about the other two axes shows slip behaviour [17]. Thus, it appears that the measured relaxation times refer mainly to reorientation about the axis in the ring, perpendicular to the $\text{C}\equiv\text{N}$ bond.

4 — CONCLUSION

Vibrational and rotational relaxations of benzonitrile in the neat liquid and in methanol, chloroform and carbon tetrachloride solutions have been investigated using Raman bandshape analysis. The vibrational relaxation is interpreted in terms of a phase relaxation. The single particle orientational relaxation times were found to approximate the prediction of the stick hydrodynamic model.

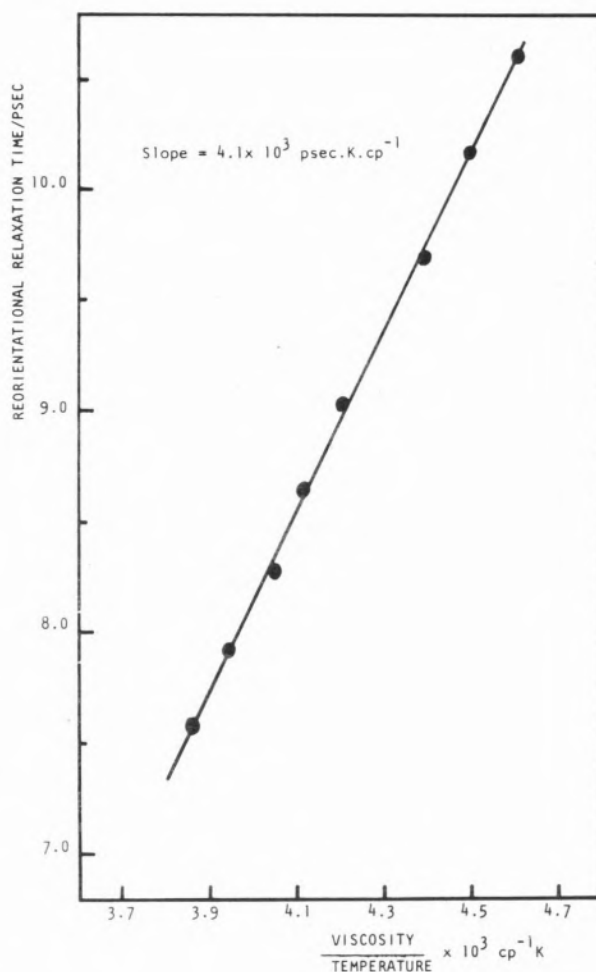


Fig. 8

Benzonitrile reorientational relaxation times deduced from the ν_{10} Raman band as a function of viscosity/temperature

ACKNOWLEDGEMENT

The financial assistance of Instituto Nacional de Investigação Científica (INIC) in the Departamento de Química of the University of Coimbra is gratefully acknowledged.

REFERENCES

- [1] R. G. GORDON, *Adv. Magn. Res.*, **3**, 1 (1968).
- [2] S. BRATOS, E. MARECHAL, *Phys. Rev. A*, **4**, 4 (1974).
- [3] K. TANABE, J. JONAS, *Chem. Phys. Lett.*, **53**, 278 (1978).
- [4] J. LASCOMBE, M. PERROT, *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **66**, 216 (1978).
- [5] W. G. ROTHCHILD, G. J. ROSASCO, R. C. LEVINGSTON, *J. Chem. Phys.*, **62**, 1253 (1975).
- [6] C. H. WANG, D. R. JONES, D. H. CHRISTENSEN, *J. Chem. Phys.*, **64**, 2820 (1976).

- [7] A. M. AMORIM DA COSTA, M. A. NORMAN, J. H. R. CLARKE, *Mol. Phys.*, **29**, 191 (1975).
- [8] R. M. LYNDEN-BELL, *Mol. Phys.*, **33**, 907 (1977).
- [9] R. B. WRIGHT, M. SCHWARTZ, C. H. WANG, *J. Chem. Phys.*, **58**, 5125 (1973).
- [10] R. LEVANT, *Mol. Phys.*, **34**, 629 (1977).
- [11] S. BRATOS, J. RIOS, Y. GUISSANI, *J. Chem. Phys.*, **52**, 439 (1970).
- [12] S. L. WHITTENBURG, C. H. WANG, *J. Chem. Phys.*, **66**, 4995 (1977).
- [13] A. V. RAKOV, *Opt. Spectrosc.*, **7**, 128 (1959).
- [14] K. T. GILLEN, J. H. NOGGLE, *J. Chem. Phys.*, **53**, 801 (1970).
- [15] D. JAMES, R. L. FROST, *Farad. Disc. Chem. Soc.*, **64**, 48 (1977).
- [16] S. MILLER, J. H. R. CLARKE, *Chem. Phys. Lett.*, **56**, 235 (1978).
- [17] B. J. BERNE, R. PECORA, «Dynamic Light Scattering», Wiley, New York, 1976, pp. 143-151.

RESUMO

Dinâmica vibracional e rotacional no benzonitrilo — estudo por espectroscopia de Raman.

Fez-se o estudo das componentes isotrópica e anisotrópica das bandas $\nu_4(a_1)$ e $\nu_{10}(a_1)$ do espectro de Raman do benzonitrilo no estado líquido, a várias temperaturas e em soluções com metanol, clorofórmio e tetracloreto de carbono. Os resultados obtidos para os tempos de correlação vibracional e rotacional associados com essas componentes foram analisados em termos da dinâmica vibracional e rotacional molecular do benzonitrilo no estado líquido.

AQUILES GOMES
M.F. MONTEIRO
M.F. FARELO

Centro de Processos Químicos
da Universidade Técnica de Lisboa
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex



ÓLEOS DE «MARGERONA» — Tipos e Caracterização

Nos óleos de «margerona» distinguem-se três tipos atendendo às espécies botânicas de que derivam, às suas propriedades físicas e à sua composição química: o de Majorana hortensis Moench (rico em terpineol); o de Origanum vulgare L. (sem constituintes dominantes); o de Thymus mastichina L. (rico em linalol e 1,8-cineol).

1 — INTRODUÇÃO

Os óleos essenciais são substâncias cuja produção e comercialização promovem e justificam investigação científica e tecnológica nos domínios da botânica, da farmacologia, da química orgânica e dos processos de separação.

Quer as transacções e processamento destes produtos, quer a sua investigação são dificultados pelas características de produtos naturais, de composição complexa e muito variável. A própria nomenclatura é fonte de dificuldades adicionais dado que só nalguns casos a designação corrente corresponde a um óleo obtido de uma espécie botânica bem definida e de composição relativamente constante, como é o caso do óleo de eucalipto *Globulus Labillardière* (com mais de 60% de 1,8-cineol), ou do óleo de *Menta arvensis* (com mais de 70% de L-mentol), etc.

Anote-se que, mesmo nestes casos, só a identificação precisa da espécie botânica permite esse rigor da nomenclatura — a simples designação de «óleo de eucalipto» pode englobar dezenas de outros óleos muito distintos como o de citriodora, polibractea, etc.

A nomenclatura torna-se imprecisa quando a designação ligada a uma determinada espécie vegetal é aplicada a óleos extraídos de plantas distintas, mas de composições semelhantes: é por exemplo o caso dos óleos ditos de «oregão» que são obtidos de espécies botânicas muito diferentes mas que contêm todas elas teores relativamente elevados em carvacrol [1].

A nomenclatura torna-se confusa quando a mesma designação é dada a óleos com composições químicas distintas mas características semelhantes, obtidos a partir de plantas diferentes embora botanicamente parecidas. Este é o caso dos óleos de «margerona» que aqui abordamos em detalhe.

É assim evidente que uma nomenclatura correcta para os óleos essenciais passa por uma caracterização das plantas e dos próprios óleos:

— a identidade botânica da planta produtora nem sempre é fácil de estabelecer, dado serem as características da planta função de condições climáticas e geográficas, hibridização, espontaneidade ou cultura, etc. [1];

- a caracterização do óleo por índices físicos e composição química, indispensável para a normalização dos óleos, é tornada complexa pelo polimorfismo químico das plantas consoante a época de recolha, o grau de maturação, etc.

Tal caracterização é aqui aplicada aos referidos óleos de «mangerona», o que poderá facilitar a comercialização do óleo português de mangerona brava (*Thymus mastichina*) que, apesar das suas características odoríferas interessantes, não detém qualquer posição no comércio internacional. O desenvolvimento desta actividade, baseada em cultura e recolha inteiramente manuais e portanto mão-de-obra intensivas, seria sobretudo interessante para os terrenos secos e incultos do Nordeste português.

2 — ÓLEOS DE «MANGERONA»

Uma revisão crítica da literatura permite identificar três tipos de óleos de «mangerona», que apesar da semelhança de características físicas e da identidade de aplicações [2-4], são bem distintos quanto à composição química e quanto às espécies botânicas de que derivam [5]:

- mangerona doce (*Majorana hortensis* Moench), também designada por oregão-mangerona (*Origanum majorana* L.) e referido seguidamente por MH;
- mangerona brava (*Origanum vulgare* L.), referido por OV;
- mangerona de Espanha (*Thymus mastichina* L.), referido por TM.

As folhas e sementes de todas estas plantas são utilizadas directamente na indústria alimentar; os óleos essenciais, que são extremamente aromáticos e que se utilizam nas indústrias alimentar, de perfumaria, farmacêutica e de sabões, são obtidos das plantas inteiras por destilação por arraste de vapor ou por extracção alcoólica [6-8].

A produção e comercialização dos óleos de «mangerona» é mal documentada na literatura: em 1970 a França terá produzido 25 toneladas de óleo MH e importado 15 toneladas de óleo do Egipto e Europa Central [9]; em 1978 a Espanha terá produzido 10 toneladas de óleo TM, de que é o principal produtor mundial; não se encontram quaisquer referências à produção do óleo OV.

As cotações destes óleos, bem documentadas, tiveram uma sensível subida na última dezena de anos, acompanhando aliás, a subida geral de preços de todos os óleos essenciais. Em 1978/79 os preços são da ordem dos US \$100/kg para óleo MH da Europa Oriental (semelhante para os de Provença), de US \$50/kg para óleos MH do Egipto e de US \$25/kg para o óleo TM de Espanha [10]. Não se encontram cotações para o óleo OV.

3 — CARACTERÍSTICAS DAS PLANTAS

As plantas vulgarmente designadas como «mangerona» têm grande semelhança de características (Tabela 1): todas elas são herbáceas, subarborescentes ou arbustivas, bastante aromáticas (devido aos óleos essenciais produzidos em glândulas sésseis ou pêlos glandulosos) e pertencem à família das labiadas (caules e ramos tetragonais; folhas oposto-cruzadas; flores hermafroditas irregulares ou sub-regulares de cálices e corolas simpétalos; cálice tubuloso, campanulado ou labiado; corola labiada).

Classificam-se ainda todas elas na subfamília das Estaquioides, (estilete ginobásico; ovário séssil, lóbulos do disco alternos com os lóculos do ovário aquénios com a superfície de inserção pequena e basilar), na tribo I — Satureieas (lábio superior da corola plano ou levemente côncavo; estames salientes, subiguais ou didinâmicos) e na tribo II — Timineas (corola bilabiada; estames didinâmicos com os filetes rectos divergentes desde a base) [15-17].

As ténues diferenças entre estas plantas que só uma análise aprofundada permite distinguir, constituem grande dificuldade para a indústria, agravada pelas diferentes morfologias da planta, devidas a variações climatéricas anuais (visíveis até na altura atingida pelos arbustos). Assim na prática, a distinção baseia-se mais na zona geográfica da planta do que na característica botânica precisa.

4 — DESTILAÇÃO E RENDIMENTO

Os óleos essenciais de «mangerona» são obtidos por destilação a vapor, nos próprios locais de recolha em unidades geralmente fixas. Embora frequentemente toda a planta seja submetida a extracção, os óleos mais interessantes são obtidos por «destila-

Tabela 1
Características botânicas das mangeronas

Espécies características	<i>Majorana hortensis</i> Moench	<i>Origanum</i> <i>vulgare</i> L.	<i>Thymus</i> <i>mastichina</i> L.
FORMA	Subarbusciva anual	Subarbusciva persistente	Arbusciva, subarbusciva persistente
CAULES	Anguloso e pilosos	Erectos e macios	Erectos ou difusos ramosos
FOLHAS	Ovadas, obtusas (a)	Inteiras ou subinteiras, planas [11]	Pequenas, inteiras (b)
FLORES			
• cálice	Bilabiado ou subunilabiado (a)	Campanulado	Campanulado ou campanulado-tubuloso, bilabiado (d)
• corola	Bilabiada (e)	Bilabiada (e)	Bilabiada (e)
• cor	Branca	Branca ou rosada	Branca
FLORAÇÃO	Maio-Setembro	Junho-Setembro	Março-Agosto
CLIMA	Temperado-quente	Quente [12]	Temperado-quente
SOLOS	Ligeiros e secos	Incultos e secos [13]	Secos, pedregosos e charnecas
ESPONTÂNEA	—	Sul de Espanha França, Portugal	Espanha, (Almeria, Granada) [11], Portugal
CULTIVO	Bacia mediterrânica, Sul EUA, Europa Central, Índia [11, 14]	Em todo o mundo	Espanha (Província de Cadiz) (f)

(a) Com pecíolo curto (1,5-2 por 0,5-1 cm) [11]; (b) oblongo-lanceoladas e ovado-lanceoladas; (c) com o lábio superior grande subinteiro e o inferior pequeno ou nulo; (d) com o lábio superior tridentado e o inferior dividido, amarelado; (e) com o lábio superior erecto, chanfrado e o inferior trilobado; (f) culturas experimentais sem grande êxito [15].

ção» das flores e das folhas, zonas da planta mais ricas em óleo essencial (1,5% nas flores; 0,50% nas folhas; 0,05% nos caules) [12].

O rendimento em óleo essencial na destilação da planta seca é mais elevado que na da planta verde (Tabela 2).

Outras causas afectam também o rendimento que, por exemplo, varia acentuadamente conforme a época de recolha (fig. 1) e grau da floração das plantas (Tabela 3).

Tabela 2
Rendimentos

	Planta verde (%)	Planta seca (%)
<i>Majorana hortensis</i> Moench	0,3-0,8 (11)	0,7-3,5 [1] 0,6 [14]
<i>Origanum vulgare</i> L.	0,07-0,2 (11)	0,1-0,35 [18]
<i>Thymus mastichina</i> L.	—	1,0 [1]

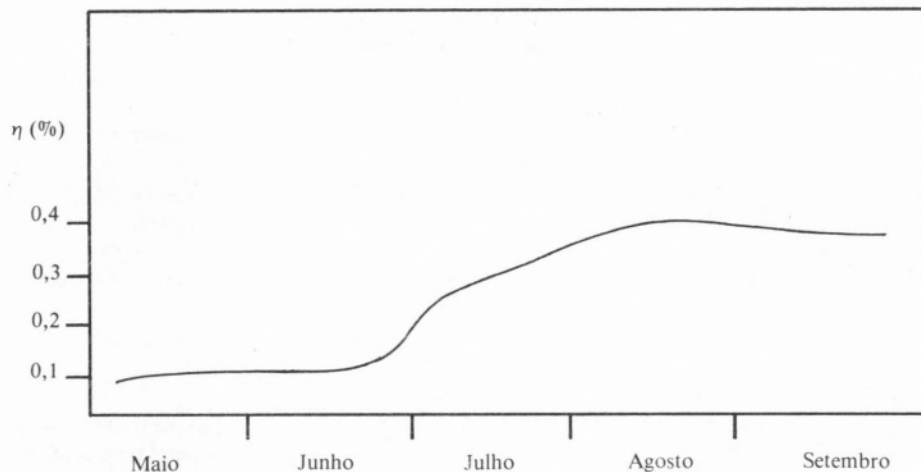


Fig. 1

Varição do rendimento em óleo no *Origanum vulgare* [12]

Tabela 3

Varição de rendimentos com o grau de floração para a *Majorana hortensis Moench* [19]

Amostras	16 Julho	2 Agosto	27 Agosto	1 Outubro
Grau de floração	30%	70%	90%	Fim de floração
Rendimento em óleo na destilação	0,23%	0,34%	0,39%	0,32%
Rendimento em óleo (L/ha)	5,19%	11,96%	21,21%	20,67%

5 — CARACTERÍSTICAS FÍSICAS

Obviamente também o clima, a qualidade e adubação dos solos, os cuidados com a cultura, etc., provocam variações apreciáveis do rendimento [19-22].

Das principais propriedades físicas dos três tipos de óleo de «mangerona» (Tabela 4), apenas a densidade, a rotação óptica e a solubilidade apresentam diferenças significativas [23,24].

Tabela 4

Características físicas

Propriedades físicas	<i>Majorana hortensis Moench</i>	<i>Origanum vulgare L.</i>	<i>Thymus mastichina L.</i>
Cor	Amarelo ou amarelo-esverdeado	Amarelo-avermelhado	Amarelo-alaranjado ou ambarino
Cheiro	Canforáceo-quente	Canforáceo	Canforáceo
Densidade a 15°C	0,892-0,916	0,868-0,910	0,907-0,945
Rotação óptica a 20°C	+ 13° / + 32°	— 20° / — 70°	0° / 11°; — 10° / — 12°
Índice de refração a 20°C	1,465 — 1,482	—	1,464 — 1,466
Sol. em álcool a 70%	10-40 vol.	2-3 vol.	2,5-3 vol.

De facto, todos estes óleos apresentam cor amarelada (embora com diferentes tonalidades) [1, 11, 13], cheiro canforáceo [2, 25] e índices de refração semelhantes [1, 26].

As gamas de densidade dos três óleos, embora sobrepondo-se parcialmente, indicam uma distinção clara entre o óleo de OV e o de TM, e uma distinção possível entre o óleo de MH e o de TM [1, 27, 28].

A rotação óptica específica, de valores muito diferenciados para os três óleos, permite distinguir claramente o óleo de MH (dextrógiro) do de OV (fortemente levógiro) [1, 11]. A distinção entre o óleo de TM e os outros dois por este índice é no entanto problemática, dado que a literatura refere para este óleo duas gamas distintas: fracamente dextrógiro, para o óleo espanhol [1], mediamente levógiro para o óleo português [29]. De salientar que os óleos provenientes de plantas de cultura apresentam normalmente valores de rotação óptica mais elevados que os provenientes de plantas espontâneas.

Os valores da solubilidade em álcool a 70% indicados na Tabela 4 sugerem a possibilidade de distinguir o óleo de MH, dos outros dois, muito mais solúveis [1, 11]. No entanto, estes valores merecem algumas reservas, pois os valores disponíveis para as solubilidades em álcool a 80% não parecem confirmar diferenças tão acentuadas: 1 a 2 vol. para o óleo de *Majorana hortensis* Moench [13] e 1 vol. para o de *Thymus mastichina* L. [1].

Em síntese, a confirmarem-se os valores experimentais referidos na literatura e indicados na Tabela 4, parece possível fazer uma distinção entre os três tipos de óleo, através de propriedades físicas:

- o óleo de MH diferencia-se do de OV pelos valores da rotação óptica e solubilidade a 70%;
- o óleo de MH distingue-se do de TM pelos valores da densidade, da rotação óptica e solubilidade a 70%;
- o óleo de OV diferencia-se do de TM pelos valores da densidade e da rotação óptica.

6 — CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS

A distinção destes óleos terá de basear-se fundamentalmente na sua caracterização química; no en-

tanto os estudos publicados divergem acentuadamente quando não são mesmo incompatíveis [30-32]. A presente revisão foi centrada sempre que possível, em composições obtidas por técnicas recentes (em especial por CFG em colunas capilares ou tradicionais de vários metros de comprimento) [33-37]. A título de exemplo analisa-se a evolução do conhecimento da composição do óleo de MH.

i) *Majorana hortensis* Moench

A primeira análise deste óleo publicada nos fins do século passado indica como constituintes principais o terpineno, o terpineol-4 e o (+)- α -terpineol. Um trabalho de 1955 [27] dá a composição de 30% de linalol e 15% de fenóis (eugenol, chavicol, metil-chavicol) (!).

As análises mais recentes publicadas para óleos MH são apresentadas na Tabela 5.

O componente dominante é sempre o terpineol-4, com teores de 20 a 45%.

Um segundo grupo com α - e γ -terpineno e *p*-cimeno tem um teor relativamente constante: cerca de 21% nos óleos de Provença e da Europa Oriental e de 33% no óleo do Egipto. As diferentes proporções dos três componentes são no entanto muito variáveis porque há conversão fotoquímica dos terpinenos em *p*-cimeno (em amostras envelhecidas o teor deste último é portanto mais elevado). Os compostos *cis*- e *trans*-tujanol-4 bem como o terpineol-4 são constituintes específicos deste óleo MH, de que determinam as características odoríferas e o desvio polarimétrico. Anota-se que a separação do *cis*-tujanol-4 e do linalol é difícil, exigindo colunas especiais de cromatografia.

Um quarto grupo de componentes com teores significativos (sabineno, α -terpineol, β -cariofileno, limoneno e acetato de linalilo) representa de 10 a 20% do óleo.

Finalmente numerosos outros constituintes, com teores reduzidos, representam globalmente de 12 a 22% do óleo; muitos deles não foram sequer identificados. O número total destes compostos detectados no óleo do Egipto é muito superior ao do óleo de Provença.

Para um óleo da mesma origem (Egipto ou Provença) as diferenças muito significativas entre os resultados obtidos por vários grupos têm de se explicar, não pela sofisticação das técnicas analíticas, mas por diversos estados de envelhecimento das

Tabela 5
Análises de Óleos de *Majorana hortensis* M. (% ponderal)

Constituintes	Egipto		Provença		Europa Oriental	Origem não especificada
	[14] 1978	[38] 1974	[14] 1978	[38] 1974	[37] 1974	[39] 1965
Terpineol-4	35,1	20,0	36,3	21,2	45,5	23,3
p-cimeno	27,3	5,5	11,9	1,5	0,7	—
γ-terpineno	0,1	17,0	7,8	12,2	14,0	20,0
α-terpineno	0,1	10,8	1,1	6,2	6,1	8,0(a)
cis-tujanol-4	7,1	0,5	8,9	17,0	4,0	13,0
Linalol	2,0	2,5	1,8	3,0	3,3	9,0
trans-tujanol-4	2,6	1,8	1,9	5,5	1,0	9,0
Sabineno	4,5	8,1	5,7	9,5	2,5	—
α-terpineol	4,9	4,3	4,3	2,2	6,7	5,0
β-cariofileno	2,5	3,2	2,4	1,0	3,0	—
Limoneno	0,5	2,0	1,4	2,0	—	—
Acetato linalilo	1,5	2,8	0,5	3,5	0,1	3,0
Outros	11,7	21,5	16,0	15,2	13,1	19,0(b)

(a) Inclui o limoneno.

(b) Incluindo 9% de mirceno e 7% de terpinoleno.

amostras (como referido atrás) e por as extracções do óleo terem sido levadas a pontos muito diferentes.

De facto, ao longo da extracção, a relação dos teores hidrocarbonetos terpénicos/compostos oxigenados diminui acentuadamente (e o óleo contido no residuo da extracção contém sobretudo compostos oxigenados de pressão de vapor mais baixa). Poderemos pois concluir com segurança que os óleos analisados por *Vernon et al.* [14] resultam de uma extracção mais «puxada» (conduzindo a teores mais elevados de terpineol-4 e mais baixos de hidrocarbonetos), tanto no óleo do Egipto como no óleo de Provença.

Em síntese final conclui-se ser a influência da zona geográfica da cultura sobre a composição do óleo de MH menor que a da própria extracção e conservação do óleo.

ii) *Origanum vulgare* L.

Dos óleos de «mangerona», o de *Origanum vulgare* L. é o que tem composição menos específica: nos 104 constituintes detectados neste óleo [40] nenhum

ultrapassa o teor de 13,5% (ponderal); os 12 constituintes mais importantes (teores superiores a 2% — Tabela 6) representam 78% do óleo; 82 compostos, em grande parte não identificados, constituem apenas 7% do óleo.

Tabela 6
Distribuição de constituintes

N.º de constituintes	Teores no óleo % ponderal	% do óleo
7	4-14	62,0
5	2-4	15,8
10	1- 2	15,2
82	1	7,0
104	—	100,0

A Tabela 7 dá uma análise típica deste óleo, para os constituintes mais significativos. O teor invulgarmente baixo, de apenas 15%, de compostos oxigenados é a característica mais importante deste óleo, basicamente constituído por hidrocarbonetos mono e sesquiterpénicos.

Tabela 7
Análise do óleo de *Origanum vulgare* L. (% m/m)

Sabineno	13,5
cis- β -ocimeno	13,5
Germacreno-D	9,5
Cariofileno	9,2
β -bourboneno	4,3
trans- β -ocimeno	3,8
Biciclo-germacreno	3,4
p-cimeno	3,1
β -terpineno	1,9
Mirceno	1,8
trans-2-hexenol	6,6
1-octeno-3-ol	5,3
Linalol	3,0
Outros	21,1

Linalol	— 77%
1,8-cineol	— 7%
Constituintes secundários (6)	— 12%
Constituintes menores (23)	— 4%

Dos seis constituintes secundários identificaram-se: canfeno — 3,9%; p-cimeno — 2,5%; α -pineno — 2,2%; β -pineno — 1,3%.

Dos 23 constituintes menores (teor inferior a 1%) identificaram-se apenas o limoneno — 0,7% e o ácido acético — 0,01% [29].

Recebido 22. Fevereiro. 1980

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Nacional de Investigação Científica pelo apoio concedido ao Grupo de Estudos de Processos de Separação, como Linha 1 do Centro de Processos Químicos da Universidade Técnica de Lisboa.

BIBLIOGRAFIA

- [1] GUENTHER, E., «The essential oils», vol. III, Van Nostrand, 5.ª ed., 519, New York, 1964.
- [2] KIRK-OTHMER, «Encyclopedia of Chemical Technology», vol. IX, John Wiley & Sons, 2.ª ed., 372, New York, 1966.
- [3] MARUZZELLA, J. C. e LIGUORI, L., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **47**, 250 (1958).
- [4] MARUZZELLA, J. C. e HENRY, P. A., *J. Am. Pharm. Assoc.* **47**, 294 (1958).
- [5] *Flavour Industry*, **4**(8), 348 (1973).
- [6] MARUZZELLA, J. C. e SICURELLA, N. A., *J. Am. Pharm. Assoc.*, **49**, 692 (1960).
- [7] *Food Cosmet. Tóx.*, **14**(5), 469 (1976).
- [8] WILSON, C. R. e ANDREWS, W. H., *J. Milk Food Technol.*, **39**, (7), 464 (1976).
- [9] SALEHIAN, A. e NETTIEN, G., *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **33** (3), 329 (1973).
- [10] *Cosmetic World News*, Maio/Junho (1978).
- [11] GARNIER, G. et al., «Ressources Médicinales de la Flore Française», vol. III, Vigot Frères Éditeurs, 433.ª ed., 1209, 1961.
- [12] TUCAKOV, J. e SOLDATOVIĆ, M., *Acta Pharm. Jugoslav*, **10**, 147, (1960).
- [13] CALISTO, C. e TATU, H., «Les essences naturelles», Ed. Dunod, 2.ª ed., 440 Paris, 1929.
- [14] VERNON, F., RICHARD, H. e SANDRET, F., *Parfums cosmétiques arômes*, **21**, 85 (1978).
- [15] COUTINHO, A. X. P., «Flora de Portugal», Bertrand, Ltd., 2.ª ed., 602, Lisboa, 1939.

iii) *Thymus mastichina* L.

As primeiras análises do óleo de mangerona brava de Espanha, realizadas no início deste século, identificaram como principal componente o 1,8-cineol que constituiria cerca de 60-70% do óleo [1]. Na década de 40, uma análise do óleo, de origem portuguesa, detectou também 1,8-cineol em teor elevado [41]. Em ambos os casos são identificados como constituintes secundários, o linalol, o β -pineno, etc.

Análises recentes por IV e CFG dão, no entanto, uma composição quantitativa muito diferente para o óleo português, em que o linalol e o 1,8-cineol representam de 60 a 80% e de 7 a 30% respectivamente [42, 43].

Estes resultados suscitam as questões:

- Será o óleo de Espanha também constituído predominantemente por linalol? (A dificuldade de separação do 1,8-cineol do linalol justificaria os erros nas análises realizadas até meados do século.)
- Terão os óleos português e espanhol composição qualitativa semelhante mas quantitativa muito diferente? (A inversão seria justificada por condições climáticas distintas, provocando biossínteses bastante diferentes.)

Trabalho realizado pelos autores confirma a riqueza em linalol do óleo português em que se identificam (% ponderal):

- [16] QUER, P. F., «Plantas Medicinales», Edit. Labor, S. A., 695, 1962.
- [17] SILVERMAN, H. I. e DUNN, M. S., *Am. J. Pharm.*, **128**, 225 (1956).
- [18] COCCHINI, A., *Riv. ital. essenze, profumi, piante offic., olii vegetali saponi*, **37**, 637 (1955).
- [19] LAMY, J., *Trav. Soc. Pharm. Montpellier*, **33** (3), 335 (1973).
- [20] EL-ANTABLY, H. M. M., AHMED, S. S. e EID, M. N. A., *Pharmazie* **30**, 400 (1975).
- [21] EL-GENGAIHI, S. e ABOU-ZIED, E. N., *Pharmazie*, **30**, 744 (1975).
- [22] SCHRÖDER, H., *Pharmazie*, **14**, 329 (1959).
- [23] APPELL, L., *Am. Perf. Cosmet.*, **83**, 37 (1968).
- [24] EARLE, F. R. et al., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, **37**, 48 (1960).
- [25] ARCTANDER, S., *Perfume and Flavour Materials of Natural Origin*, 401 (1960).
- [26] FERNS, R. S. e CARDÓ, J. L., *Galenica Acta*, **13**, 358 (1961).
- [27] DUTT, S., *Indian Soap J.*, **21**, 12 (1955), C. A. 50, 17340 (1956).
- [28] MAS-GUINDAL, J. e MAS-GUINDAL, A., «Plantas essencias resinas y sus derivados», Ministério da Agricultura, 1944.
- [29] «A composição do óleo de *Thymus mastichina* L.», trabalho a publicar pelo Grupo de Estudos de Processos de Separação, CEPQ, UTL.
- [30] DAYAL, B. e PUROHIT, R. M., *Flavour Industry*, **2** (8), 477 (1971).
- [31] KARAWYA, M. S., BALBAA, S. I. e HIFNAWY, M.S.M., *Am. Perf. Cosmet.*, **85** (8), 23 (1970).
- [32] IKEDA, R. M. et al., *J. Food Sci.* **27**, 455 (1962).
- [33] WRÖLSTAD, R. E. e JENNINGS, W. G., *Agri. Food Chem.*, **12** (6), 507 (1964).
- [34] SUBRAMANIAN, S. S. et al., *Curr. Sci.*, **41** (6), 202 (1972).
- [35] CROTEAU, R., *Plant Physiol.*, **59**, 519 (1977).
- [36] MAARSE, H., *Flavour Industry* **5** (11/12), 278 (1974).
- [37] TASKINENE, J., *Acta Chem. Scand.* **28** (10), 1121 (1974).
- [38] GRANGER, R. e PASSET, J., *Riv. It. Ess. Prof. Piante offi. Ar. Sap. Cosm. Aerosol*, **57** (8), 446 (1975).
- [39] COSSNER, G., *Pharmazie*, **20**, 224 (1965).
- [40] MAARSE, H. e VANOS, F. H. L., *Flavour Industry*, **4** (11), 477 (1973).
- [41] COSTA, A. F., «Elementos da Flora Aromática», Junta de Inv. Cient. Ultramar, 120, Lisboa, 1975.
- [42] SOARES, M. I. V. e TAVARES, M. C. F. L. F., *Rev. Port. Quím.*, **14**, 96 (1972).
- [43] FRAZÃO, S., «Contribuição para o Estudo do Óleo Essencial de *Thymus mastichina*», V Congresso Intern. óleos essenciais, Brasil, 1971.

ABSTRACT

Types and Characteristics of the Majoram Essentials Oils.

The usual designation of Majoram essential oils, which identifies them with the plants from which they are extracted does not provide a precise indication of physical properties and chemical compositions, given their polymorphism and the difficulties of «in the field» precise botanical identification of closely related varieties.

This review tries to establish a range of properties for three different Majoram oils, but it concentrates on those which have a commercial value, the Majorana hortensis M. and Thymus mastichina L. For the latter the compositions of Portuguese and Spanish oils are compared: qualitatively they are similar, quantitatively they are very different.

M. FARINHA PORTELA

Centro de Processos Químicos (INIC)
Instituto Superior Técnico
Laboratório de Tecnologia Química
1000 — Lisboa
PORTUGAL



A OXIDAÇÃO E A ISOMERIZAÇÃO CATALÍTICAS DOS BUTENOS-2 SOBRE MOLIBDATO DE BISMUTO

Na sequência de trabalhos realizados com o buteno-1, estudou-se em cinética inicial a oxidação e a isomerização catalíticas dos butenos-2 normais sobre molibdato de bismuto em presença de oxigénio. Os butenos-2 são muito menos reactivos, mas o andamento geral dos dados cinéticos obtidos para a oxidação desidrogenante assemelha-se ao observado para o buteno-1. Nota-se assim igualmente uma ordem zero em relação ao oxigénio e um máximo na curva da velocidade de reacção em função da pressão parcial de olefina para teores constantes de oxigénio. Esse máximo desloca-se para pressões parciais mais elevadas de buteno, com a diminuição de reactividade da olefina. Contudo, não se verifica para os butenos-2 o paralelismo estreito entre a oxidação desidrogenante e as isomerizações constatado para o buteno-1.

Os resultados são interpretáveis à luz de um mecanismo proposto, com base no qual foram derivadas equações cinéticas tanto para a oxidação desidrogenante como para as isomerizações, em acordo com os dados experimentais.

1. INTRODUÇÃO

Um estudo sistemático [1,2], efectuado em cinética inicial, da reacção do buteno-1 em presença de oxigénio sobre um catalisador de óxidos de bismuto-molibdénio, constituído pelas fases Bi_2O_3 , 2MoO_3 e Bi_2O_3 , MoO_3 , mostrou a existência de um paralelismo rigoroso entre as velocidades de oxidação desidrogenante e de isomerização, independente das pressões parciais dos reagentes. Permitiu também pôr em evidência a presença de um máximo nessas velocidades quando expressas em função da pressão parcial de buteno-1. Em função da pressão parcial de oxigénio, essas grandezas mostraram obedecer a uma lei hiperbólica.

Estes resultados foram interpretados à luz de mecanismos tipo redox geralmente invocados na literatura, fazendo intervir adicionalmente uma quimisorção de buteno sobre os centros activos reduzidos do catalisador, para explicar o efeito inibidor da olefina a pressões parciais elevadas. Com base nessas hipóteses foi possível derivar equações cinéticas para as vias de oxidação desidrogenante e isomerização que se mostraram de acordo com os resultados experimentais.

Foi achado interessante verificar como se comportariam nas mesmas circunstâncias o *cis*-buteno-2 e o *trans*-buteno-2. Pelo que conhecemos, são muito poucos os trabalhos realizados especificamente com butenos-2 normais sobre molibdatos de bismuto. As publicações efectuadas pouco mais adiantam do que limitar-se a apontar que os butenos-2 são muito menos reactivos que o buteno-1. ADAMS e colaboradores [3,4] referem que as reactividades do *cis*-buteno-2 e *trans*-buteno-2 são respectivamente 0,26 e 0,19 da do buteno-1. TSAILINGOL'D e colaboradores [5] encontraram para a energia de activação de oxidação dos butenos-2 valores mais elevados que para o buteno-1. Como se admite para fase controladora do mecanismo geralmente aceite uma abstracção de hidrogénio alílico, estes resultados foram explicados pela circunstância desse hidrogénio estar ligado a um carbono primário no caso dos butenos-2.

2. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

As técnicas experimentais a que se recorreu neste estudo foram idênticas às usadas na investigação

sobre o buteno-1 e encontram-se detalhadamente descritas em [1]. Os butenos-2 empregues foram fornecidos pela Air Liquide e tinham pureza superior a 99%.

Tal como para o caso do buteno-1, a pressão de trabalho no reactor foi de 12 cm de Hg.

3. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

3.1 CINÉTICA INICIAL

Como se referiu, a literatura indica que os butenos-2 são muito menos reactivos que o buteno-1. Essa particularidade, que também constatámos, permitiu-nos, em face dos resultados das verificações efectuadas com o buteno-1 [1], concluir pela ausência de limitações difusionais externas ou internas nos valores obtidos com os butenos-2. Alguns trabalhos publicados [6,7] chamam a atenção para o facto dos resultados cinéticos experimentais da reacção dos butenos sobre molibdato de bismuto poderem vir seriamente afectados por inibição provocada pelo butadieno formado fortemente adsorvido. Por virtude disso verificou-se a evolução dos resultados com o tempo de contacto numa gama que inclui aquela para a qual foram obtidos os dados reunidos no presente trabalho. A linearidade constatada, e que pode ser apreciada na fig. 1, construída com os valores das experiências com o *cis*-buteno-2, demonstra que os valores aqui apresentados estão isentos de influências dos produtos da reacção. Isso deve-se ao facto de se ter trabalhado com tempos de contacto extremamente reduzidos, da ordem de 0,01 segundos, que originaram conversões muito baixas. Assim, por exemplo, para os valores da fig. 1, a percentagem de butadieno à saída do reactor oscilou entre 0,03 e 0,1%.

A fig. 1 permite ainda pôr em evidência que a degradação em CO_2 , nas condições em que se trabalhou, é desprezável, e não será por isso aqui tida em consideração. Com efeito, os valores obtidos para as selectividades de CO_2 são todos inferiores a 2,5%. A formação de CO não foi mensurável.

Não se puderam obter dados sobre a formação do *cis*-buteno-2 a partir do *trans*-buteno-2, em virtude da coluna cromatográfica de que se dispunha não ter poder separador suficiente para os dois isómeros nas condições usadas.

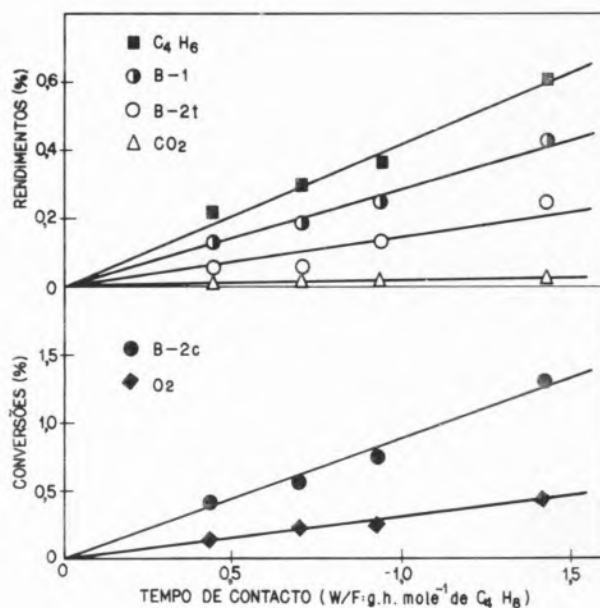


Fig. 1

Conversões e rendimentos em função do tempo de contacto. Temperatura 393°C. Mistura reagente: 17,4% *cis*-buteno-2, 17,4% O_2 e 65,2% N_2

3.1.1 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DOS BUTENOS

O efeito da pressão parcial dos butenos, a percentagem de oxigénio constante, sobre as velocidades de oxidação desidrogenante e isomerização, pode ser apreciado nas figs. 2 e 3, sobre as quais se representaram também resultados obtidos com o buteno-1 em condições próximas para comparação. Nas referidas figuras vê-se que as velocidades de oxidação desidrogenante crescem inicialmente com a pressão parcial de buteno-2. Na zona em que esse crescimento se pode considerar linear, as reactividades do *cis*-buteno-2 e do *trans*-buteno-2 relativas à do buteno-1, a 350°C, são respectivamente 0,38 e 0,10. A 393°C essas reactividades passam para 0,25 e 0,13. A fig. 2 põe claramente em evidência que aquelas velocidades passam por um máximo, tal como no caso do buteno-1. O máximo verifica-se para pressões parciais de olefina tanto mais elevadas quanto menor é a sua reactividade. Devido a esse facto, as figs. 2 e 3 mostram que para teores de buteno elevados pode haver composições de mistura reagente que façam aparentar, por exemplo, o buteno-1 menos reactivo que os butenos-2.

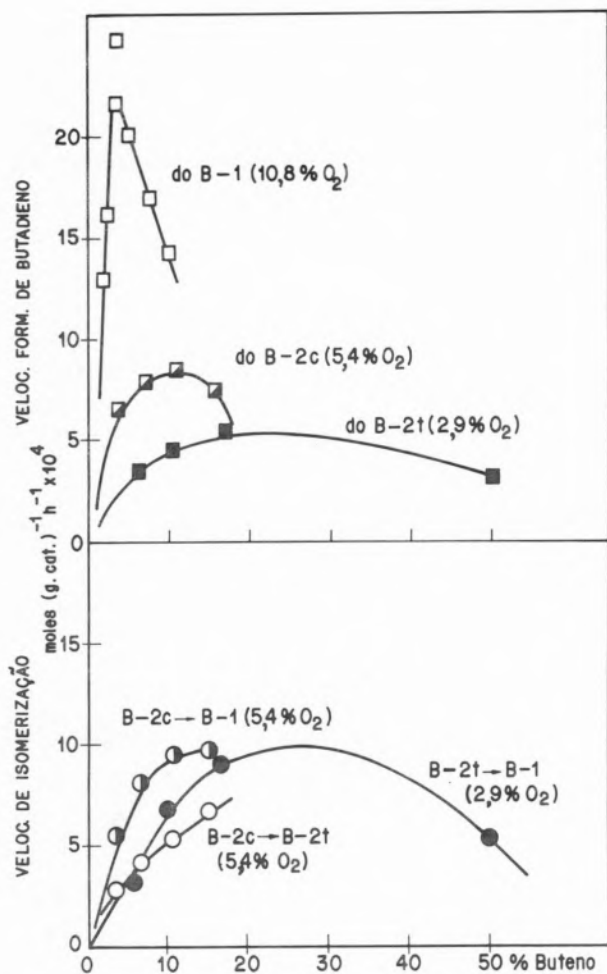


Fig. 2

Efeito da concentração de buteno sobre as velocidades iniciais de oxidação e isomerização. Temperatura 350° C

Para o caso das velocidades de isomerização há igualmente uma zona inicial em que são crescentes, na qual a reactividade isomerizante do *cis*-buteno-2 é, a 350°C, sensivelmente idêntica à do buteno-1 e passa a 393°C para 0,70. Contudo, o panorama é muito menos nítido do que o da oxidação desidrogenante. A fig. 2 mostra que, no caso do *cis*-buteno-2, o máximo para as velocidades de formação do buteno-1 e *trans*-buteno-2, a ter lugar, só aparecerá para pressões parciais mais elevadas de buteno que as correspondentes ao máximo da velocidade de formação de butadieno. Só a curva da velocidade de formação do buteno-1 a partir do *trans*-buteno-2 evidencia a existência do máximo, mas para o fazer aparecer foi preciso trabalhar com uma mistura reaccional de 50% de *trans*-buteno-2 e 2,9% de oxigénio.

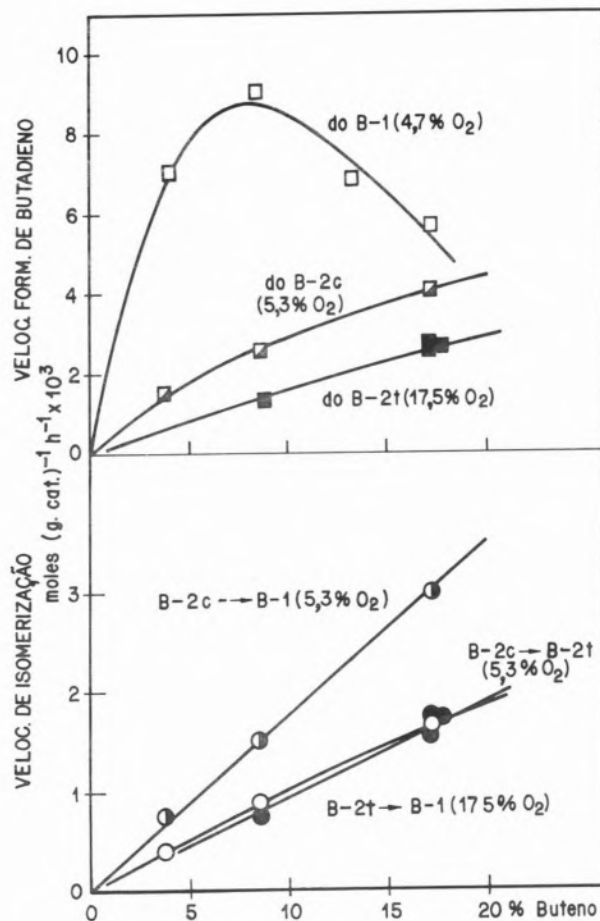


Fig. 3

Efeito da concentração de buteno sobre as velocidades iniciais de oxidação e isomerização. Temperatura 393° C

Os resultados expostos indicam que o paralelismo estreito que se verificava no caso do buteno-1 para as vias de oxidação desidrogenante e isomerização, não tem lugar com os butenos-2.

3.1.2 INFLUÊNCIA DA PRESSÃO PARCIAL DO OXIGÊNIO

Na fig. 4 podem ver-se os valores referentes aos ensaios efectuados a 393°C, a pressão parcial de buteno constante, para estudo do efeito da pressão parcial de oxigénio. Observa-se praticamente uma ordem zero, tanto no caso do *cis*-buteno-2 como no do *trans*-buteno-2, para percentagens de oxigénio a partir respectivamente de 5,3 e 2,9%. Essas percentagens são nitidamente mais baixas do que a que delimita, nas mesmas circunstâncias, a zona correspondente para o caso do buteno-1.

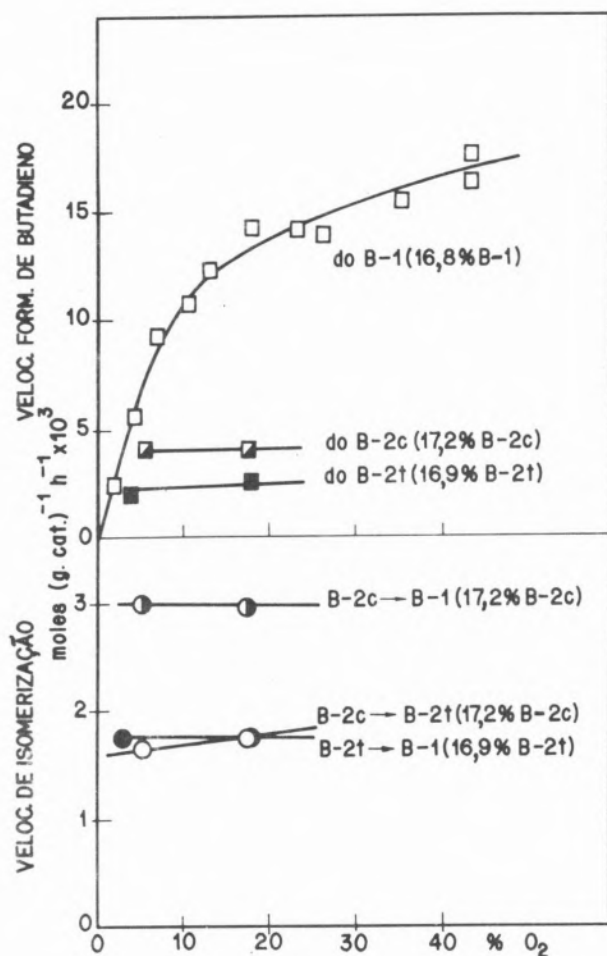


Fig. 4

Efeito da concentração de oxigênio sobre as velocidades iniciais de oxidação e isomerização. Temperatura 393° C

3.1.3 INFLUÊNCIA DA TEMPERATURA

A comparação das situações apresentadas nas figs. 2 e 3 induz a concluir que o aumento da temperatura, tal como para o buteno-1, dá lugar a um deslocamento do máximo para teores mais elevados de buteno, com expansão da zona pseudo-linear inicial. Esse efeito explicaria o facto de não se verem na fig. 3 os máximos nas curvas de velocidade de formação de butadieno, a partir dos butenos-2.

3.2 SELECTIVIDADES INICIAIS DE OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE E DE ISOMERIZAÇÃO

Como foi já referido não se conseguiu, com os meios analíticos de que se dispunha, realizar uma

separação adequada do *cis*-buteno-2 do *trans*-buteno-2, quando este último produto intervinha como reagente. Devido a isso, só se puderam calcular valores para as selectividades, e estudar explicitamente o comportamento destas grandezas, quando se usou como reagente o *cis*-buteno-2. Os resultados obtidos encontram-se reunidos na fig. 5. Na mencionada figura pode observar-se que as selectividades de oxidação desidrogenante e de isomerização se apresentam como independentes da pressão parcial de oxigênio. Por outro lado, volta a manifestar-se que o paralelismo verificado entre aquelas duas vias reaccionais no caso do buteno-1 não tem lugar para o *cis*-buteno-2, de acordo com a panorâmica que deixam ver os valores das selectividades a pressão parcial constante de oxigênio e variável de buteno-2. Com efeito, a fig. 5 evidencia que às duas temperaturas estudadas, as selectivi-

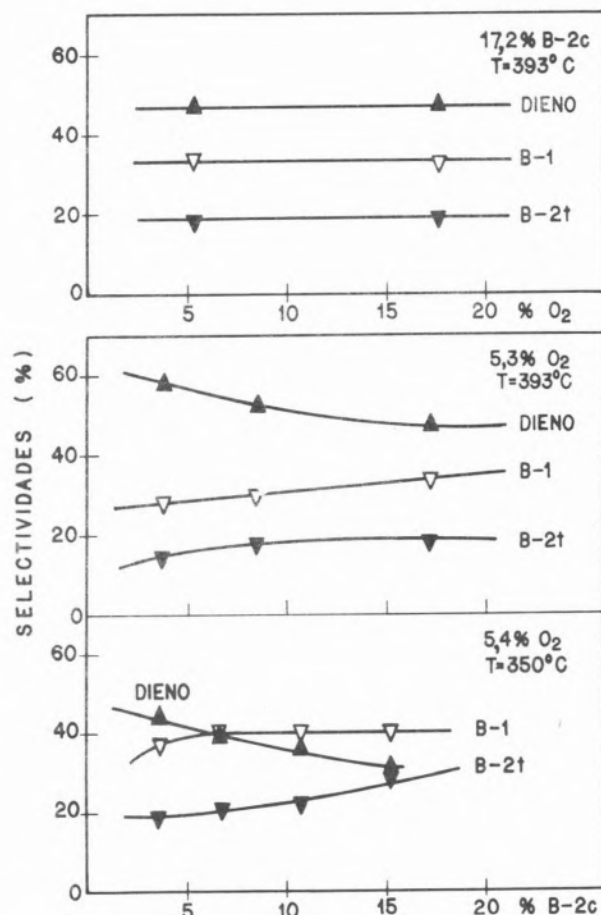


Fig. 5

Efeito das concentrações de oxigênio e *cis*-buteno-2 sobre as selectividades iniciais

dades de oxidação desidrogenante diminuem com o aumento da percentagem de buteno, enquanto que as de isomerização crescem.

Para se poderem tirar algumas conclusões sobre o que se verifica quando o *trans*-buteno-2 intervém como reagente, dispuseram-se na fig. 6 as razões entre os valores obtidos a 350°C para as velocidades de isomerização e de oxidação desidrogenante, em função da pressão parcial de buteno, a percentagem de oxigénio constante. Pode observar-se na referida figura que, tanto quando se usa como reagente o *cis*-buteno-2 como o *trans*-buteno-2, a relação entre as velocidades de isomerização e de oxidação começa por crescer linearmente com o teor de buteno-2. Porém a curva para o *trans*-buteno-2 — em que se usaram percentagens muito mais elevadas de olefina e mais baixas de oxigénio — deixa transparecer que se verifica também, na zona das altas pressões parciais de buteno, o paralelismo entre as duas vias reaccionais. Com efeito, naquelas circunstâncias o valor da respectiva relação de velocidades, ou de selectividades, apresenta-se

então como praticamente independente do teor de buteno-2 na mistura reaccional.

A fig. 5 deixa igualmente ver que, tal como para o caso do buteno-1, o aumento de temperatura favorece a via de oxidação desidrogenante em detrimento das de isomerização.

4. DISCUSSÃO

4.1 MECANISMO DA OXIDAÇÃO DESIDROGENANTE E DA ISOMERIZAÇÃO

Para interpretar o conjunto de dados experimentais apresentados propomos um mecanismo, baseado no que elaborámos anteriormente para o buteno-1 [2,8] e coerente com ele, tendo em conta dois factos fundamentais:

A) No caso do buteno-1, depois da abstracção do hidrogénio alílico, o oxidrilo formado encontra-se próximo do grupo metilo terminal da olefina, como pode ser visto na fig. 7. Em tais circunstâncias ele está em posição de realizar segunda abstracção de hidrogénio, de que resultará a formação de butadieno, ou de dar lugar a uma evolução que conduza ao buteno-1 original ou a um dos butenos-2, como se mostra na fig. 7. Isso explica a constância de selectividades constatada para o caso do buteno-1. No caso dos butenos-2, um aumento da redução da superfície do catalisador, provocado por aumento da pressão parcial do buteno, determina uma diminuição da selectividade de formação de butadieno e concomitantemente aumento da selectividade de isomerização. Esse facto pode interpretar-se admitindo que, para os butenos-2, se torna necessária a intervenção de um segundo centro activo oxidado do catalisador, em posição próxima do outro extremo da olefina, para realizar a abstracção complementar de hidrogénio exigida pela formação do butadieno.

B) De acordo com os resultados apresentados, a reactividade do *cis*-buteno-2 é cerca de 3-4 vezes menor que a do buteno-1, e a do *trans*-buteno-2 ainda cerca de 2-4 vezes menor que a do *cis*-buteno-2.

Nessas circunstâncias aumentará a distância, em relação ao caso do buteno-1, entre a velocidade da abstracção do primeiro hidrogénio alílico, que

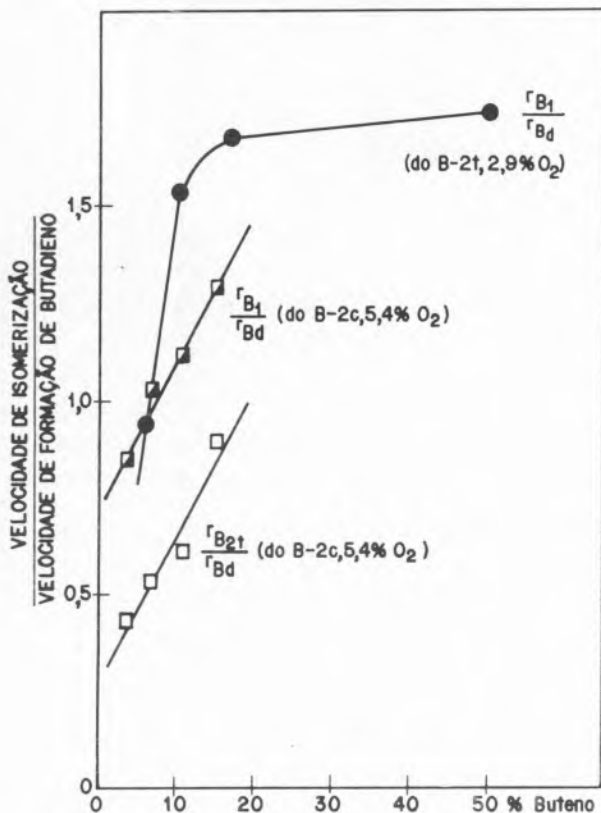
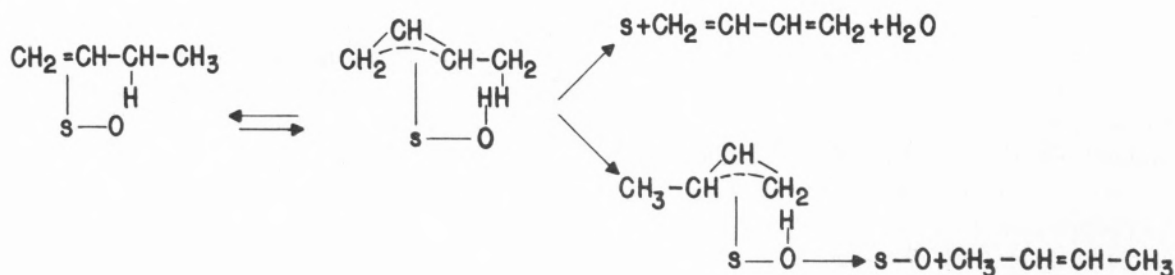


Fig. 6

Influência da concentração de buteno sobre a razão das velocidades de isomerização e de oxidação. Temperatura 350°C

CASO DO BUTENO -1



CASO DOS BUTENOS -2

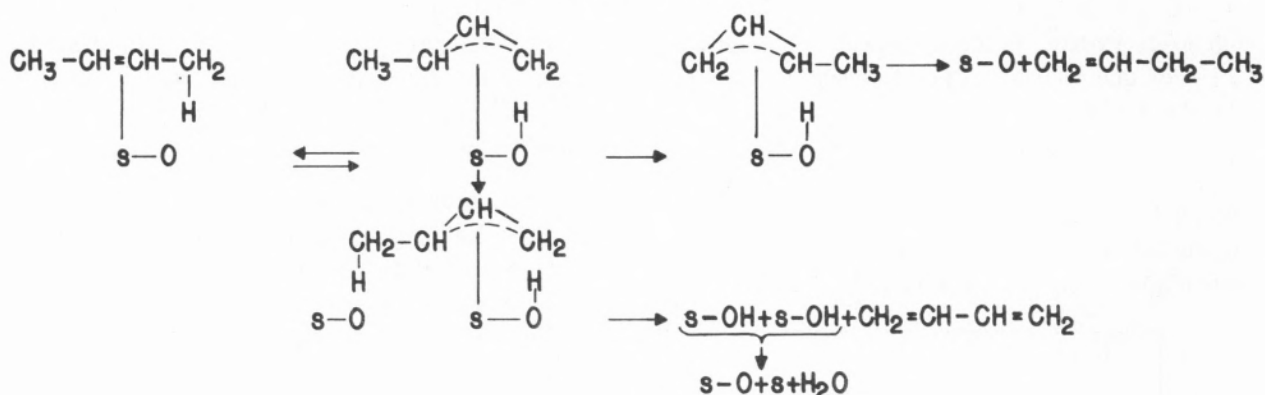


Fig. 7

Esquema dos mecanismos de oxidação desidrogenante e de isomerização

constituía já para o buteno-1 a fase controladora, e a velocidade de reoxidação do catalisador. Pode, por conseguinte, admitir-se, que a velocidade desta última fase, para os butenos-2, é de tal forma grande em relação à da primeira, que nela se verifica equilíbrio.

Nessa base, o mecanismo que propomos é o seguinte:

em que, P_{B_2} e P_{O_2} pressões parciais de butenos-2 e oxigénio na fase gasosa, C_O concentração de centros activos oxidados sO por unidade de massa de catalisador, C_{B_2O} concentração do complexo alílico C_4H_8Os por unidade de massa de catalisador, C_{B_2} concentração de buteno-2 fortemente adsorvido sobre os centros reduzidos s, C_s concentração de centros reduzidos s por unidade massa de catali-

Fases da reacção catalítica

- 1) $C_4H_8 + sO \rightleftharpoons (C_4H_8Os)$
- 2) $(C_4H_8Os) + sO \rightarrow C_4H_6 + sO + s + H_2O$
- 2') $(C_4H_8Os) \rightarrow \text{isómeros} + sO$
- 3) $1/2 O_2 + s \rightleftharpoons sO$
- 4) $C_4H_8 + s \rightleftharpoons (C_4H_8s)$

Equações cinéticas

$$r_1 = k'_1 P_{B_2} C_O - k''_1 C_{B_2O} \quad (1)$$

$$r_2 = k_2 C_{B_2O} C_O \quad (2)$$

$$r'_2 = k'_2 C_{B_2O} \quad (3)$$

$$K_3 = \frac{C_O}{P_{O_2}^{1/2} C_s} \quad (4)$$

$$K_4 = \frac{C_{B_2}}{P_{B_2} C_s} \quad (5)$$

sador, k'_1 , k''_1 , k_2 e k'_2 constantes cinéticas, K_3 e K_4 constantes de equilíbrio, r_1 , r_2 e r'_2 velocidades de reacção.

O mecanismo proposto parte da hipótese básica clássica de quimisorção dissociativa do buteno, para dar um complexo alílico, tem em conta o exposto em A) e B), e admite a competição de adsorção do buteno e oxigénio sobre o centro reduzido s , a que se recorreu também no caso do buteno-1 [1,2,8] para interpretar o máximo observado na velocidade de reacção em função da pressão parcial de buteno, a teores de oxigénio constantes.

4.2 DERIVAÇÃO DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS

No estado estacionário

$$r_1 = r_2 + r'_2 \quad (6)$$

Esta equação, juntamente com as equações (4) e (5) e a equação do balanço de centros catalíticos

$$L = C_O + C_{B_2O} + C_s + C_{B_2} \quad (7)$$

em que L é a concentração de centros activos por unidade de massa no catalisador fresco, forma um sistema de 4 equações a 4 incógnitas que em princípio permite obter C_O e C_{B_2O} . Por sua vez estas variáveis reintroduzidas em (2) e (3) dariam lugar a expressões cinéticas gerais para as vias de oxidação desidrogenante e isomerização. O problema é que o referido sistema de equações não é linear e chega-se a expressões demasiado complicadas.

Tendo em atenção a facilidade com que os molibdatos reduzidos se reoxidam [1] e a fraca reactividade dos butenos-2, é lícito admitir que nas condições em que se trabalhou C_s e C_{B_2O} devem ser muito pequenos comparados com C_O e C_{B_2} . Então, nessas circunstâncias

$$\frac{C_O}{K_3 P_{O_2}^{1/2}} = \frac{C_{B_2}}{K_4 P_{B_2}} = \frac{C_O + C_{B_2}}{K_3 P_{O_2}^{1/2} + K_4 P_{B_2}} \approx \frac{L}{K_3 P_{O_2}^{1/2} + K_4 P_{B_2}} \quad (8)$$

de onde se tira

$$C_O = \frac{L K_3 P_{O_2}^{1/2}}{K_3 P_{O_2}^{1/2} + K_4 P_{B_2}} \quad (9)$$

De (6) e (9) vem:

$$C_{B_2O} = \frac{L k'_1 K_3 P_{B_2} P_{O_2}^{1/2}}{(k''_1 + k'_2 + L k_2) K_3 P_{O_2}^{1/2} + (k''_1 + k'_2) K_4 P_{B_2}} \quad (10)$$

Entrando com estas expressões em (2) e (3) obtemos as seguintes equações para as velocidades de oxidação desidrogenante r_2 e de isomerização r'_2 :

$$r_2 = \frac{L^2 k'_1 k_2 K_3^2 P_{B_2} P_{O_2}}{(k''_1 + k'_2 + L k_2) K_3^2 P_{O_2} + [2(k''_1 + k'_2) + L k_2] K_3 K_4 P_{O_2}^2 P_{B_2} + (k''_1 + k'_2) K_4^2 P_{B_2}^2} \quad (11)$$

$$r'_2 = \frac{L k'_1 k'_2 K_3 P_{B_2} P_{O_2}^{1/2}}{(k''_1 + k'_2 + L k_2) K_3 P_{O_2}^{1/2} + (k''_1 + k'_2) K_4 P_{B_2}} \quad (12)$$

A estas equações pode dar-se a forma mais simples

$$r_2 = \frac{z_1 P_{B_2} P_{O_2}}{z_2 P_{O_2} + z_3 P_{O_2}^{1/2} P_{B_2} + P_{B_2}^2} \quad (13)$$

$$r'_2 = \frac{z'_1 P_{B_2} P_{O_2}^{1/2}}{z'_2 P_{O_2}^{1/2} + P_{B_2}} \quad (14)$$

em que z_1 , z_2 , z_3 , z'_1 e z'_2 são constantes e têm significados óbvios. Elas estão de acordo com o andamento geral das curvas experimentais apresentadas, na zona em que as selectividades dependem da pressão parcial de olefina. Com efeito, a expressão de velocidade de formação de butadieno apresenta um máximo quando, para um teor constante de oxigénio, se varia a percentagem de buteno, o que não se verifica com as velocidades de isomerização. Em ambos os casos as velocidades tendem para um patamar, quando, mantendo-se constante P_{B_2} , se faz aumentar P_{O_2} .

Se através das expressões obtidas calcularmos a razão das velocidades de isomerização e de oxidação desidrogenante tem-se

$$\frac{r'_2}{r_2} = \frac{k'_2 C_{B_2O}}{k_2 C_{B_2O} C_O} = \frac{k'_2}{L k_2} + \frac{k'_2 K_4}{L k_2 K_3} \frac{P_{B_2}}{P_{O_2}^{1/2}} \quad (15)$$

o que está conforme com o comportamento linear observado na fig. 6, que aliás se verifica também nos valores obtidos para 393°C.

4.3 CONSTANTES DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS

Com os dados experimentais obtidos procedeu-se ao cálculo das constantes das equações (13) e (14) por regressão linear. Os valores obtidos serviram de ponto de partida a análises de regressão não linear pelos métodos de Gauss e Marquardt, que conduziram a resultados idênticos. Os valores calculados foram reunidos nos Quadros 1 e 2.

Quadro 1
Constantes das Equações Cinéticas
para o *cis*-Buteno-2

cis-Buteno-2 → Butadieno

T (°C)	z_1 (mol butadieno h ⁻¹ g ⁻¹ de catalisador)	z_2 (atm.)	z_3 (atm. ^{1/2})
350	$6,65 \times 10^{-3}$	0,198	1,15
393	0,291	8,87	8,25

cis-Buteno-2 → Buteno-1

T (°C)	z_1 (mol buteno-1 h ⁻¹ g ⁻¹ atm. ^{-1/2})	z_2 (atm. ^{1/2})
350	$5,25 \times 10^{-3}$	0,211
393	0,107	6,98

cis-Buteno → *trans*-Buteno-2

T (°C)	z_1'' (mol <i>trans</i> -buteno-2 h ⁻¹ g ⁻¹ atm. ^{-1/2})	z_2'' (atm. ^{1/2})
350	$3,09 \times 10^{-3}$	0,211
393	$6,53 \times 10^{-2}$	6,98

4.4 COMPARAÇÃO DAS EQUAÇÕES CINÉTICAS COM OS RESULTADOS EXPERIMENTAIS

A comparação dos valores calculados através das equações cinéticas deduzidas, com os correspon-

Quadro 2
Constantes das Equações Cinéticas
para o *trans*-Buteno-2

trans-Buteno-2 → Butadieno

T (°C)	z_1 (mol butadieno h ⁻¹ g ⁻¹ de catalisador)	z_2 (atm.)	z_3 (atm. ^{1/2})
350	$2,08 \times 10^{-2}$	2,25	4,12
393	0,389	22,2	12,8

trans-Buteno-2 → Buteno-1

T (°C)	z_1' (mol buteno-1 h ⁻¹ g ⁻¹ atm. ^{-1/2})	z_2' (atm. ^{1/2})
350	$2,15 \times 10^{-2}$	3,47
393	$9,57 \times 10^{-2}$	10,7

dentes valores experimentais, evidencia uma concordância notável. O desvio relativo máximo observado foi de 22% e apenas para quatro pontos ele se mostrou superior a 15%. Para mais de 50% dos valores experimentais esse desvio apresentou-se igual ou inferior a 5%.

5. CONCLUSÕES

Os butenos-2 são muito menos reactivos que o buteno-1 na oxidação desidrogenante sobre molibdato de bismuto. O comportamento da velocidade de reacção em cinética inicial é, de um modo geral, contudo idêntico. Assim, verifica-se tendência para uma ordem zero em relação ao oxigénio, e observa-se um máximo na curva da velocidade em função da pressão parcial de buteno a teor de oxigénio constante. Esse máximo tem lugar para pressões parciais de buteno tanto mais elevadas quanto menor é a reactividade da olefina para a oxidação desidrogenante.

Todavia não se verifica em cinética inicial para os butenos-2 o paralelismo estreito entre as vias de isomerização e de oxidação desidrogenante observado nas mesmas circunstâncias no caso do buteno-1, o qual dava lugar a selectividades independentes da composição da mistura reagente. Para os butenos-2, na zona de baixas pressões parciais de ole-

fina, as selectividades não dependem da pressão parcial de oxigénio, mas a selectividade de oxidação desidrogenante diminui com o aumento do teor de olefina, enquanto as selectividades de isomerização crescem. Porém, resultados colhidos na zona de pressões parciais muito elevadas de *trans*-buteno-2 e baixas de oxigénio, deixam ver, nessas condições, a constância de selectividades observada para o caso do buteno-1.

Tendo em conta os paralelismos estreitos que devem existir com o buteno-1, as diferenças estruturais e as que resultam de uma reactividade sensivelmente mais baixa para a oxidação desidrogenante, elaborou-se um modelo mecanístico para os butenos-2. Esse modelo é coerente com o que foi proposto para o caso do buteno-1 e fornece interpretação para os resultados experimentais obtidos, particularmente aqueles em que se verificam divergências com o buteno-1. Permitiu além disso derivar equações cinéticas tanto para a oxidação desidrogenante como para as isomerizações. Essas equações, com as constantes calculadas por regressão não linear, fornecem valores em acordo plenamente satisfatório com os dados experimentais, na zona de baixas razões olefina/oxigénio, para a qual se pressupõe o modelo válido. Desse modo, as hipóteses básicas dos mecanismos propostos para as reacções dos butenos normais em presença de oxigénio, sobre molibdato de bismuto, parecem receber confirmação sobre as nove reacções já estudadas.

Recebido. 12 Fevereiro. 1980

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. F. PORTELA, «A Oxidação Desidrogenante do Buteno-1 sobre Catalisadores de Óxidos de Bismuto-Molibdénio». Tese de Doutoramento, Lisboa, 1971.
- [2] M. F. PORTELA, «A Isomerização e a Oxidação Catalíticas do Buteno-1 sobre Óxidos de Bismuto-Molibdénio». Lisboa, 1973.
- [3] C. R. ADAMS, H. H. VOGEL, C. Z. MORGAN, W. E. ARMSTRONG, *J. Catal.* **3**, 379 (1964).
- [4] C. R. ADAMS, in «Proc. 3rd. Intern. Congr. Catalysis», Vol. 1, p. 239, North-Holland, Amsterdam, 1965.
- [5] A. L. TSAILINGOLD, I. YA. TYURYAYEV, F. S. PILIPENKO, M. E. BASNAR, *Khimicheskaja Promyslennost* **10**, 731 (1966).
- [6] PH. A. BATIST, H. J. PRETTE, G. C. A. SCHUIT, *J. Catal.* **15**, 267 (1969).
- [7] PH. A. BATIST, J. F. H. BOUWENS, G. C. A. SCHUIT, *J. Catal.* **25**, 1 (1972).
- [8] M. F. PORTELA, R. MONTARNAL, P. BOUTRY, para publicação.

ABSTRACT

Catalytic oxidation and isomerization of 2-butenes over bismuth molybdate

After former studies with 1-butene, the oxidative dehydrogenation and isomerization of 2-butenes over bismuth molybdate was investigated using very short contact times. The 2-butenes are considerably less reactive, but the general panorama of the kinetic data is similar to that one observed for 1-butene. A zero order with respect to oxygen and a maximum for the rate, as a function of the butene partial pressure, was also revealed. This maximum is shifted to butene higher partial pressures for the olefins of decreasing reactivity. However, the close parallelism of the oxidative dehydrogenation and isomerization reaction paths observed with 1-butene was not found with 2-butenes. A mechanism is proposed for interpretation of the results, from which it was possible to establish kinetic equations for the investigated reaction paths, that give a very good quantitative expression to the results as a whole.

V. M. F. MORAIS
A. M. S.-C. AMARAL
J. A. N. F. GOMES
Departamento de Química
Faculdade de Ciências do Porto
4000 Porto — Portugal



CALCULATIONS ON INTRAMOLECULAR HYDROGEN BONDS BY THE MOLECULAR FORCE FIELD CNDO/2 METHOD

The molecular force field method of molecular geometry optimization is presented in a version which uses cartesian forces, together with the CNDO/2 method for the calculation of wavefunctions. Some preliminar results are presented for ethylene and for the enol tautomer of malonaldehyde.

1 — INTRODUCTION

The hydrogen bond, considered as an interaction between an hydrogen atom of low electronic density and a region of high electronic density, has for a long time raised the interest of the theoretical chemists, both because of its bonding characteristics (in principle, an hydrogen atom cannot participate in more than a single covalent bond) and because of the fundamental role played by the hydrogen bonds in the chemistry of many biological molecules.

However, many molecular systems of practical interest are too complex to be treated by conventional *ab initio* techniques; therefore, many of the calculations of hydrogen bonded systems already reported in the literature were made for very simple systems, or else, they were based on very drastic approximations.

The recent development of more powerful semi-empirical methods of calculation (CNDO[1], INDO[2], MINDO[3], etc.) has made possible the study of molecular systems complex enough to be of real interest [4-8].

Another problem frequently raised is the determination of equilibrium molecular geometries. Equilibrium geometries will occur at minima of the potential energy hypersurface, and this is the basis of all the theoretical methods used for the calculation of molecular geometries.

The choice of the method of geometry optimization is closely linked to the characteristics of the method used to evaluate the molecular wavefunctions, and to the degree of complexity of the molecular systems to be studied.

As the aim of the authors is to study systems of intermediate complexity, such as malonaldehyde and some β -diketones, the CNDO/2 method of Pople, Santry and Segal was chosen for the calculation of the wavefunctions and a conveniently adapted version of the molecular force field method, first reported by PULAY [9-12], was chosen for the geometry optimization; this method allows the analytical localization of the minima of the potential energy hypersurface and this becomes rather easy if the ZDO approximation is used, as it is the case for the CNDO/2 method.

In this paper, the basic formulation of the molecular force field method adapted to cartesian forces is presented, and some preliminary results obtained

for ethylene and for the enol tautomer of malonaldehyde are reported.

2 — THE METHOD OF THE MOLECULAR FORCE FIELD

The *ab initio* methods of Molecular Quantum Mechanics have been used quite successfully for the calculation of equilibrium molecular geometries, but their usefulness is limited to rather small molecules because of their complexity.

For larger molecules the semi-empirical methods including all the valence electrons are, for the time being, the only accessible means of calculating the wavefunctions. However, even with these approximated methods, many of the current techniques of molecular geometry optimization are not efficient enough to deal with complex molecules.

Most of these techniques are based on a numerical search of the potential energy hypersurface and this requires an SCF calculation at each of the configuration space points needed for a satisfactory definition of the hypersurface. The number of points will increase near the potential energy minimum, and even more so, if the calculation of molecular properties (molecular geometries, force constants, etc.) is intended. It is obvious that for rather complex systems (i.e., systems with many internal degrees of freedom) the number of SCF calculations becomes forbidding and the numerical methods are impracticable.

It is also convenient to examine how accurate these approximations are. All the methods for the optimization of the molecular geometries are based on the knowledge of the potential energy first derivatives relative to the nuclear coordinates. If a numerical technique is used, then considerable errors can be introduced when the first derivatives are calculated and, even more considerable errors will be made if the obtained equilibrium geometry is used for the calculation of other molecular properties. For instance, the numerical calculation of force constants may be impracticable because of the errors entailed by the evaluation of the second derivatives. The analytical methods of optimizing the molecular geometries avoid these problems because the first derivatives are evaluated analytically, only the force constants being calculated by numerical methods. While in the numerical methods the potential energy is directly minimized, the analytical methods use an

indirect method where a configuration is searched for such that all the partial derivatives of the potential energy will vanish. At least in principle, the analytical methods are more exact than the numerical methods, but they have the obvious disadvantage of requiring the evaluation of a fairly large number of additional two electron integrals. Therefore, the analytical methods are not used in *ab initio* calculations, because it takes about four times longer to compute the potential energy gradient than to make an SCF calculation. However, these methods prove to be very useful at the level of the semi-empirical ZDO methods, as most of the additional integrals are neglected in the ZDO approximation.

The molecular force field method is based on the analytical calculation of the first partial derivatives (negative forces) of the potential energy relative to the molecular geometry parameters. The method is more difficult to program than a numerical method but this is more than compensated by the lower number of necessary SCF calculations and because the errors in the results are smaller. The method was initially developed by PULAY [9] for SCF calculations and, later on, was used at the level of the semi-empirical methods with all the valence electrons [10-13].

In this paper a modification of the original molecular force field is developed, where all the calculations are made in terms of nuclear cartesian coordinates, far easier to manipulate than the internal coordinates or the symmetry coordinates.

3 — FORMULATION OF THE METHOD

At the level of a ROOTHAAN-HARTREE-FOCK (RHF) [14] approximation the molecular potential energy presents a double functional dependence upon the molecular parameters: an explicit dependence upon the nuclear coordinates and an implicit dependence through the density matrix, D:

$$\langle \Psi | \hat{H} | \Psi \rangle = \epsilon = \epsilon(\mathbf{R}, \mathbf{D}(\mathbf{R})) \quad (1)$$

where $\mathbf{R} = [\mathbf{R}_1, \mathbf{R}_2, \dots, \mathbf{R}_N]$ is a matrix with elements \mathbf{R}_j which are three-component column vectors — the three cartesian coordinates of nucleus j . Then, the total derivative of the potential energy relative to the nuclear coordinates has the form:

$$\frac{d\varepsilon}{d\mathbf{R}} = \frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{R}} + \frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{D}} \cdot \frac{\partial\mathbf{D}}{\partial\mathbf{R}} \quad (2)$$

Within an RHF approximation the second term of (2) is zero, because the variational method makes the energy, ε , stationary relative to the coefficients, \mathbf{C} , of the atomic orbitals (AO) on the molecular orbitals (MO) and the same is true for the density matrix:

$$\mathbf{D} = \mathbf{C} \cdot \mathbf{C}^+$$

The forces acting on the atoms within a configuration \mathbf{R} , are evaluated as:

$$\mathbf{F} = - \frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{R}} = - \langle \Psi | \frac{\partial\hat{H}}{\partial\mathbf{R}} | \Psi \rangle - 2 \langle \frac{\partial\Psi}{\partial\mathbf{R}} | \hat{H} | \Psi \rangle \quad (3)$$

where \mathbf{F} (with a structure identical to matrix \mathbf{R}) is a matrix whose element F_j is the cartesian force acting on atom j of the molecular system.

The first term on the right hand side of (3) is the Hellmann-Feynman force. This force equals exactly $-\frac{\partial\varepsilon}{\partial\mathbf{R}}$ (exact force) when Ψ is an exact wave function or when Ψ is within the Hartree-Fock limit (Hellmann-Feynman theorem). If Ψ is an approximated wave function, the Hellmann-Feynman theorem is no longer valid, as the second term on the right hand side of (3) ceases to vanish and the Hellmann-Feynman force will differ from the exact force.

This means that when the molecular force field is used with a semi-empirical method all the partial derivatives in (3) must be evaluated, thus losing some of the simplicity of the Hellmann-Feynman method, because the Hellmann-Feynman forces, being the expectation value of a mono-electronic operator, are rather easy to compute.

However, it can be shown that even for wave functions close to the Hartree-Fock limit, the Hellmann-Feynman force is a poorer approximation to the exact force than the negative derivative of the potential energy. Indeed, for a wave function with an error of order ε [15] it can be shown that the Hellmann-Feynman force is also affected by an error of order ε ; but the energy associated with this wave function is only affected by an error of order

ε^2 , and the same applies to the first derivative of the potential energy. For these reasons the molecular force method does not use the Hellmann-Feynman forces.

The basic principles behind the molecular force field method are rather trivial: starting with an assumed geometry (necessarily not very different from the optimum geometry), and for each SCF calculation, the method produces a sequence of geometries, each one closer to the optimum geometry. It can be said that in the molecular force field method each SCF calculation has the same value as 3N-6 SCF calculations (N is the number of atoms in the molecule) in a numerical method of molecular geometry optimization.

The basic idea of the method is that for the equilibrium molecular configuration all the molecular forces will vanish; thus, instead of minimizing the energy, the method searches the configuration where the molecular force field will vanish.

Let \mathbf{R}_{00} be the initially assumed geometry. An SCF calculation performed with this geometry will yield a density matrix, $\mathbf{D}(\mathbf{R}_{00})$, and a potential energy, ε_{00} , and the cartesian forces acting on the atoms will then be evaluated for this configuration \mathbf{R}_{00} :

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}_{00}) = - \left. \frac{\partial\varepsilon(\mathbf{R}, \mathbf{D}(\mathbf{R}_{00}))}{\partial\mathbf{R}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{00}} \quad (4)$$

A new configuration $\mathbf{R}_{0(1)}$ is then searched for, such that

$$\mathbf{F}(\mathbf{R}_{0(1)}) \simeq - \left. \frac{\partial\varepsilon(\mathbf{R}, \mathbf{D}(\mathbf{R}_{00}))}{\partial\mathbf{R}} \right|_{\mathbf{R}=\mathbf{R}_{0(1)}} = 0 \quad (5)$$

and this means that all the atoms are then located at positions where all the cartesian forces will vanish independently.

The search for the positions where all the cartesian forces will vanish is made independently for each atom and for each coordinate, while all the other coordinates remain at the values they have in \mathbf{R}_{00} . This means that when searching for the x coordinate of atom j where the x component of the cartesian force at this atom will vanish, all the derivatives in (5) but that on the x coordinate of atom j will be evaluated for the values that the coordinates have in

\mathbf{R}_{00} . In this way, for each of the 3N-6 unidimensional searches, $\mathbf{R}_{0(i)}$ equals the matrix \mathbf{R}_{00} with the unique change of the coordinate where the search is performed. In the present program all the unidimensional searches are made by means of the *regula falsi* method.

In order to simplify the notation, $\mathbf{R}_{0(i)}$ will represent from now on the matrix whose elements are already the results of those 3N-6 independent searches. From the new configuration $\mathbf{R}_{0(i)}$ the displacements produced on the atoms by the forces are evaluated:

$$\mathbf{X}_{00} = \mathbf{R}_{0(i)} - \mathbf{R}_{00}$$

as well as a new geometry:

$$\mathbf{R}_{01} = \mathbf{R}_{00} + \lambda \mathbf{X}_{00}$$

where λ ($0 < \lambda < 1$) is a damping factor. New forces (4) are then evaluated by substituting \mathbf{R}_{01} for \mathbf{R}_{00} and a new sequence of geometry optimization is started based once more upon the density matrix $\mathbf{D}(\mathbf{R}_{00})$ calculated for the initial molecular geometry \mathbf{R}_{00} . These geometry optimization sequences are repeated up to the k th sequence where

$$|(\mathbf{R}_{0k} - \mathbf{R}_{0k-1})_{IJ}| \ll d \quad (I = 1, 2, \dots, N; J = 1, 2, 3)$$

d being a previously set numerical value (in this program $d = 0.01 \text{ \AA}$). Once this convergence has been attained a new SCF cycle is performed but starting from an initial configuration $\mathbf{R}_{10} \equiv \mathbf{R}_{0k}$ and this leads to a new density matrix $\mathbf{D}(\mathbf{R}_{10})$ and to a new potential energy ε_1 ($\varepsilon_1 < \varepsilon_0$). This procedure of geometry optimization sequences followed by an SCF cycle is repeated up to the SCF cycle, $l+1$, where the potential energy has converged:

$$\varepsilon_l - \varepsilon_{l+1} < \delta$$

δ being a previously set small positive value (in this program $\delta = 0.001 \text{ eV}$). After this double convergence has been attained, the molecular geometry \mathbf{R}_{lk} obtained on the last sequence of the last but one SCF cycle is considered as the best molecular geometry within the CNDO approximation and within the molecular force field method.

The effort of setting up a program at the level of the CNDO/2 method is not too discouraging because

most of the necessary additional integrals are neglected in the ZDO approximation. Thus, it is only necessary to evaluate the derivatives of the overlap integrals and of the electronic repulsion integrals (which are simple functions of the internuclear distances) and the derivatives of the internuclear distances.

When using the program it was found that the complete optimization of a molecular geometry still takes a rather high number of SCF cycles, but it is hoped that this number of cycles will be reduced by using more efficient techniques of interpolation and better «damping» factors.

4 — RESULTS OBTAINED

In this work the molecular force field method was used together with the CNDO/2 method of SCF calculations; the choice of the CNDO/2 method was made for two reasons: firstly because CNDO/2 calculations have already produced good results for hydrogen bond problems [4-8] and secondly because this method produces good results for molecular geometries.

In order to test the method of calculation, as well as the program, some preliminary calculations were done for simple systems with well known molecular geometries; the results of the calculations for ethylene are reported. Later on, a study of the malonaldehyde was done.

ETHYLENE (D_{2h})

The initial geometry (fig. 1, cycle I) was deliberately chosen to be very different from the experimental geometry ($R_{CC} = 1.337 \text{ \AA}$, $R_{CH} = 1.086 \text{ \AA}$, $\angle \text{H-C-H} = 117^\circ$).

The results obtained (figs. 1 to 4) lead to the conclusion that the geometry obtained after each cycle will converge quickly to a geometry close to the experimental one as it could be hoped from a method with the characteristics of CNDO/2. It should be noted that although the C-H distance suffers a steep increase on the first cycles, its difference to the experimental values will tend to vanish on the following cycles. On the other hand, an analysis of the variations of the potential energy (fig. 2a)) and of the various force components (figs. 3,4) (the notation is that of fig. 2(b)) through some

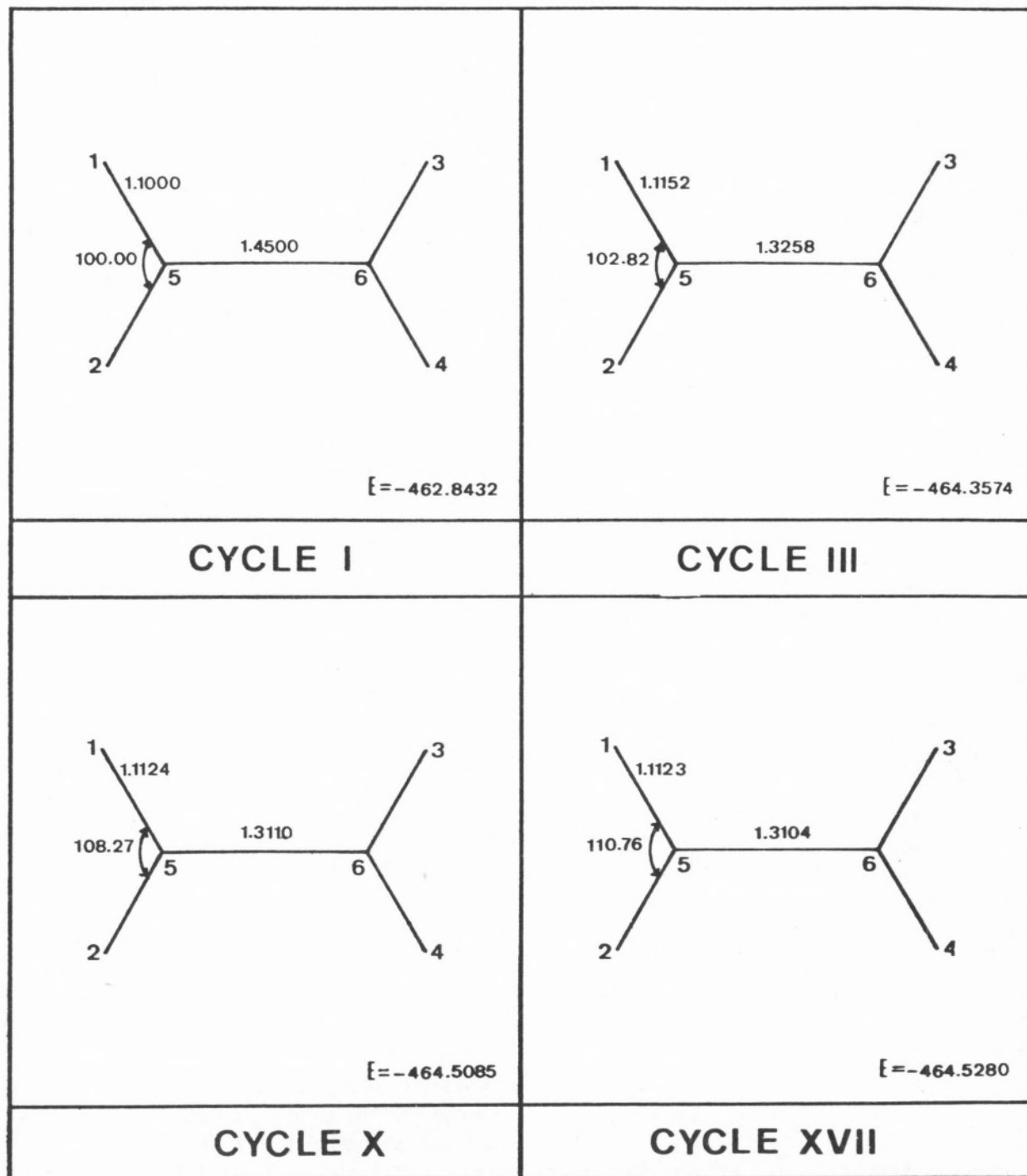


Fig. 1

geometry optimization cycles suggests that any attempt to improve the iterative process will not produce much better results and the iteration was stopped. Initially f_3 was the cartesian force with the biggest modulus ($|f_3| = 16.45 \text{ eV/\AA}$) and in the end it was f_2 ($|f_2| = 0.071 \text{ eV/\AA}$); the energy stabilization was about 38.85 kcal/mol.

MALONALDEHYDE

In order to try to clarify the problems [4,16-22] raised by the molecular geometry of the enol form of malonaldehyde and by the stereochemistry of its intramolecular hydrogen bond, calculations were made for three structural models of that enolic

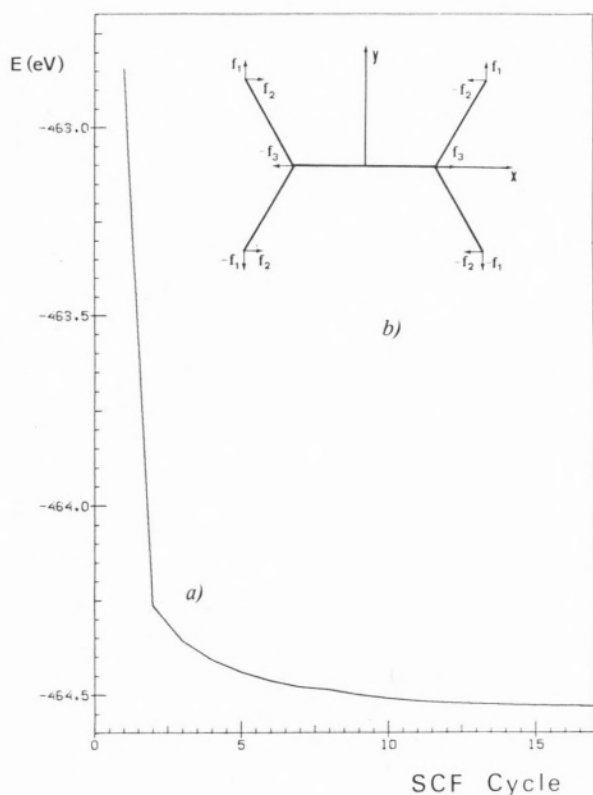


Fig. 2

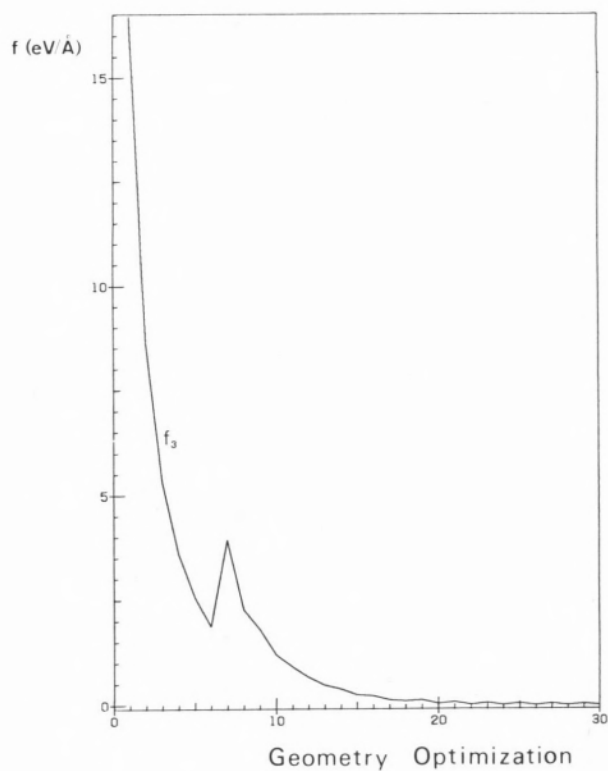


Fig. 4

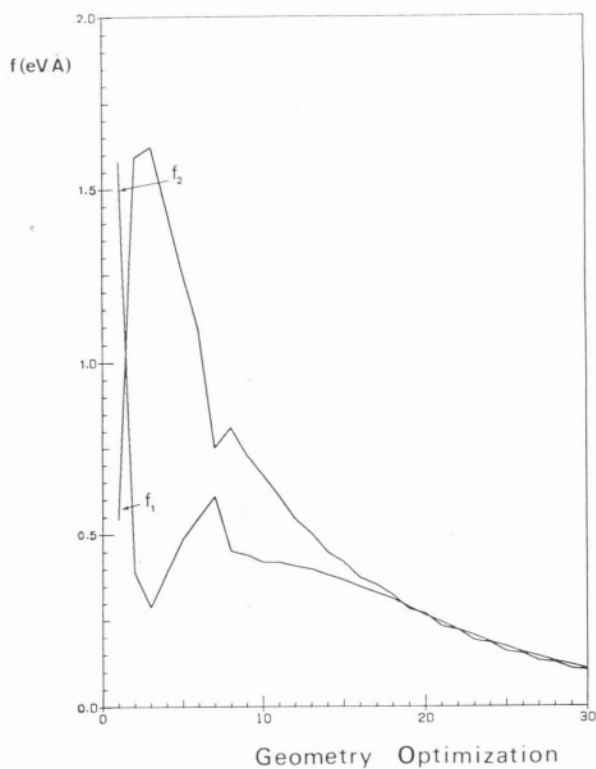


Fig. 3

tautomer: one of the models with C_{2v} symmetry and two other models with symmetry C_s and with the following characteristics:

- (1) Bond lengths C-C and C=C equal
Bond lengths C-O and C=O equal
- (2) Bond lengths C-C and C=C different
Bond lengths C-O and C=O different

The geometries initially assumed for models with symmetries C_{2v} and C_s (2) were those proposed by SCHUSTER [4], while for model C_s (1) the initial geometry was the optimum geometry calculated for model C_{2v} (except, of course, for the hydrogen bonded proton). The results obtained for C_{2v} (figs. 5, 6, 7) will show once more how efficient the molecular force field method is.

For the C_{2v} model the cartesian force with maximum absolute value was initially f_5 ($|f_5| = 5.81 \text{ eV/Å}$) while at the end of the calculation the maximum force was f_7 ($|f_7| = 0.38 \text{ eV/Å}$), the stabilization energy being about 19.71 kcal/mol. For the other models similar convergence characteristics were obtained.

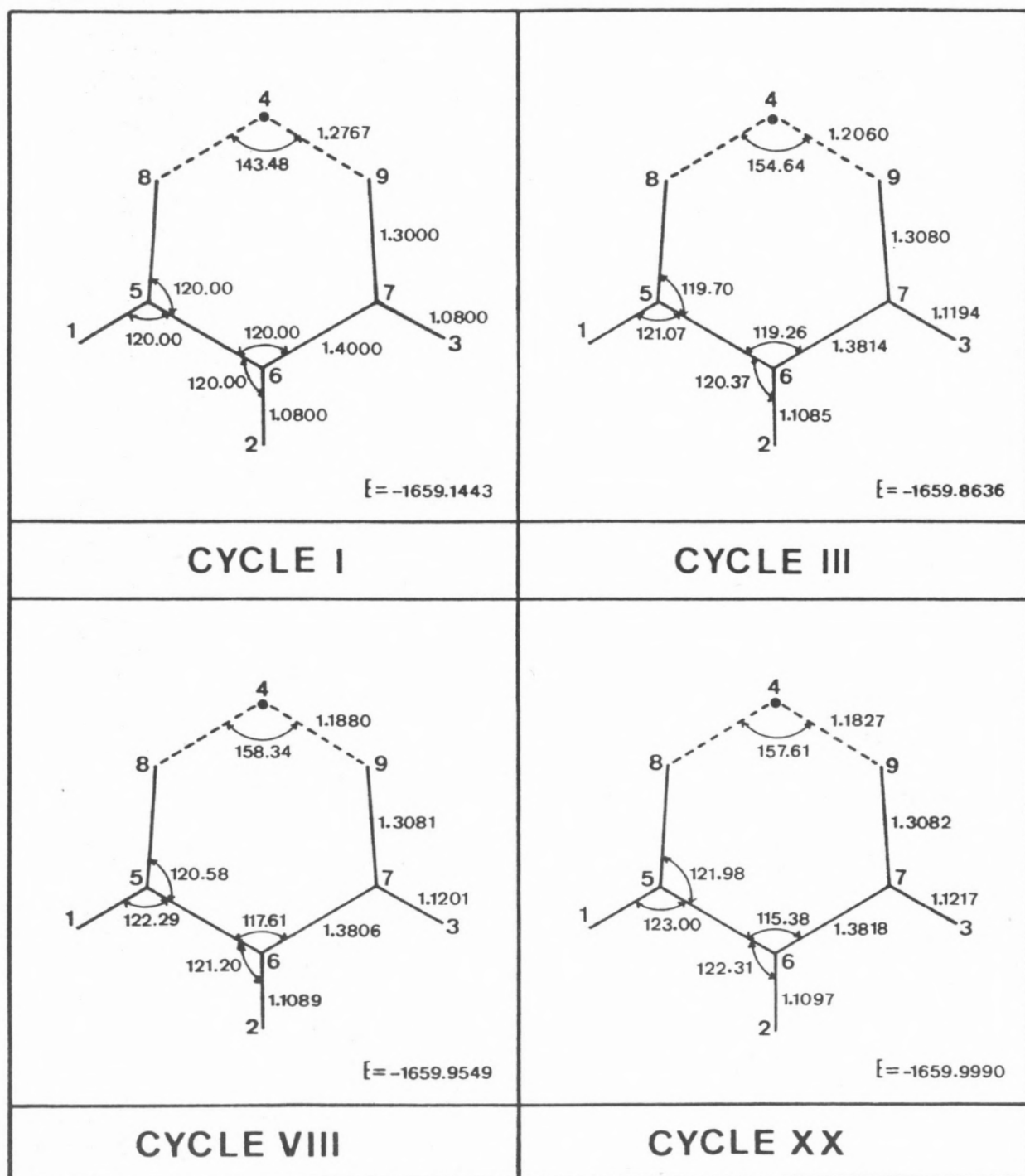


Fig. 5

With models C_{2v} and $C_s(1)$ it was found that the most favoured position for the enolic hydrogen was the symmetric one (just on the C_{2v} symmetry axis) while the most stable structure was also symmetric. However, when more flexibility (more degrees of freedom) was given to the model, by allowing

«single» and «double» bonds a new structure was obtained, more stable than any of the previous ones. The existence of such a structure suggests that the potential energy surface for the hydrogen bonding proton has a double symmetric potential well and this agrees with the conclusions of some

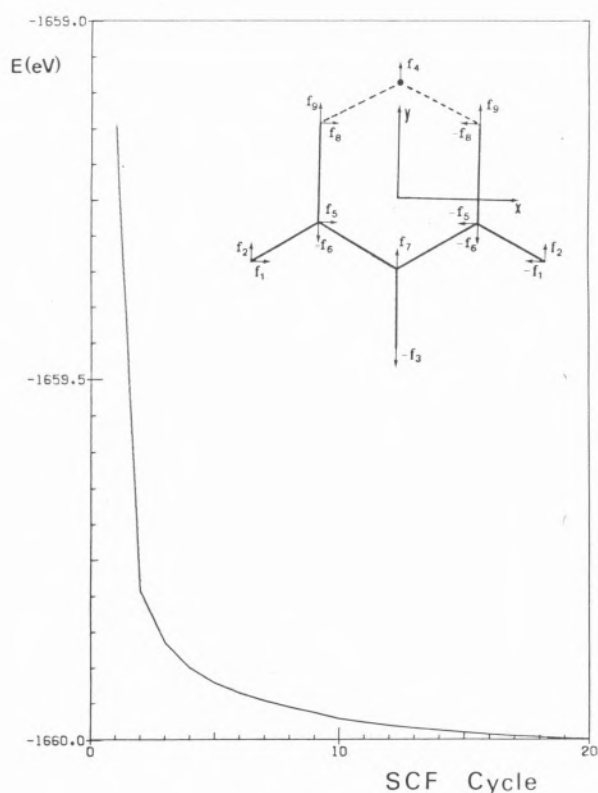


Fig. 6

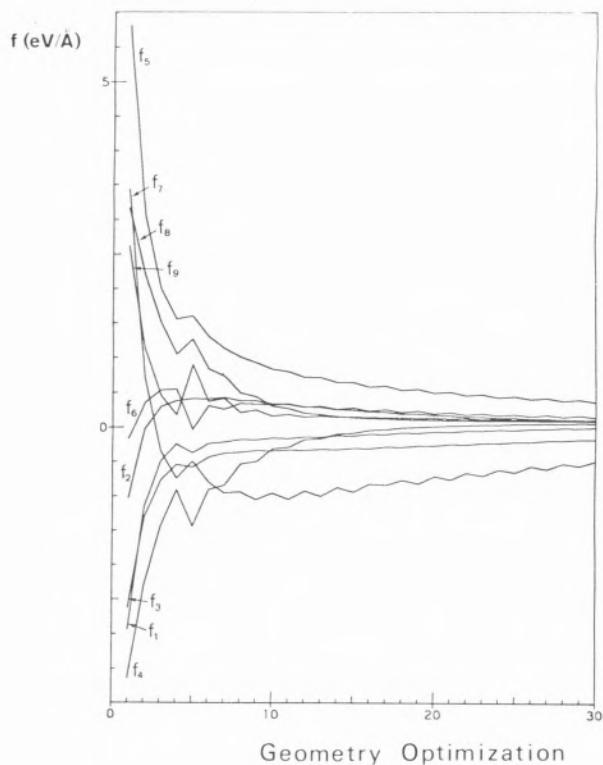


Fig. 7

other researchers. The hydrogen atom is bonded to the oxygen at a distance of 1.08\AA and the H-O-H angle equals 153.73° . The optimum distance between the oxygen atoms is found to be 2.41\AA .

The potential barrier between the two minima of the potential well has a calculated value of 0.57 kcal/mol (in good agreement with the value given by SCHUSTER [4]) and this is low enough for a fast tunneling effect to occur; therefore the transition of the proton can not be detected by the more conventional experimental techniques.

Received 7.March.1980

REFERENCES

- [1] J. A. POPLE, D. P. SANTRY, G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, **43**, S129 (1965).
J. A. POPLE, G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, **43**, S136 (1965).
J. A. POPLE, G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289 (1966).
D. P. SANTRY, G. A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, **47**, 158 (1967).
- [2] J. A. POPLE, D. L. BEVERIDGE, P. A. DOBOSH, *J. Chem. Phys.*, **47**, 2026 (1967).
- [3] N. C. BAIRD, M. J. S. DEWAR, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1262 (1969).
N. C. BAIRD, M. J. S. DEWAR, R. SUSTMANN, *J. Chem. Phys.*, **50**, 1275 (1969).
M. J. S. DEWAR, E. HASELBACH, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 590 (1970).
N. BODOR, M. J. S. DEWAR, A. HARGET, E. HASELBACH, *J. Am. Chem. Soc.*, **92**, 3854 (1970).
M. J. S. DEWAR, D. H. LO, *J. Am. Chem. Soc.*, **94**, 5296 (1972).
R. C. BINGHAM, M. J. S. DEWAR, D. H. LO, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 1285 (1975).
- [4] P. SCHUSTER, *Int. J. Quantum Chem.*, **3**, 851 (1969); *Chem. Phys. Lett.*, **3**, 433 (1969); *Mh. Chem.*, **100**, 2084 (1969); *Theoret. Chim. Acta*, **19**, 212 (1969).
- [5] A. OCVRK, A. AZMAN, D. HADZI, *Theoret. Chim. Acta*, **10**, 187 (1968).
- [6] H. MORITA, S. NAGAKURA, *Theoret. Chim. Acta*, **27**, 325 (1972).
- [7] A. PULLMAN, H. BERTHOD, *Theoret. Chim. Acta*, **10**, 461 (1968).
- [8] J. R. HOYLAND, L. B. KIER, *Theoret. Chim. Acta*, **15**, 1 (1969).
- [9] P. PULAY, *Mol. Phys.*, **17**, 197 (1969); *Mol. Phys.*, **18**, 473 (1970); *Mol. Phys.*, **21**, 329 (1971).
- [10] R. F. NALEWAJSKI, *J. Mol. Struct.*, **40**, 247 (1977).
- [11] P. PULAY, F. TOROK, *Mol. Phys.*, **25**, 1153 (1973).
- [12] J. PANCIR, *Theoret. Chim. Acta*, **29**, 21 (1973).
- [13] F. TOROK, P. PULAY, *J. Mol. Struct.*, **46**, 43 (1978).
- [14] C. C. J. ROOTHAAN, *Rev. Mod. Phys.*, **23**, 69 (1951).

- [15] L. SALEM, E. B. WILSON, *J. Chem. Phys.*, **36**, 3421 (1962).
- [16] W. F. ROWE, JR., R. W. DWERST, E. B. WILSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 4021 (1976).
- [17] A. D. ISAACSON, K. MOROKUMA, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4453 (1975).
- [18] G. KARLSTROM, B. JONSSON, H. WENNERSTROM, S. FORSEN, B. ROOS, J. ALMLÖF, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4153 (1975).
- [19] G. KARLSTROM, H. WENNERSTROM, B. JONSSON, S. FORSEN, J. ALMLÖF, B. ROOS, *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 4188 (1975).
- [20] G. KARLSTROM, B. JONSSON, B. ROOS, H. WENNERSTROM, *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 6851 (1976).
- [21] M. S. GORDON, R. D. KOOB, *J. Am. Chem. Soc.*, **95**, 5863 (1973).
- [22] R. S. BROWN, *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 5497 (1977).

RESUMO

Cálculo de ligações de hidrogénio intramolecular pelo método do campo de força molecular/CNDO/2.

Apresenta-se uma versão do método do campo de forças moleculares para a optimização de geometrias moleculares, com utilização de forças cartesianas e usando o método CNDO/2 para o cálculo das funções de onda. Apresentam-se resultados prévios para o etileno e para a forma enólica do tautómero do aldeído malónico.



CNDO CALCULATIONS FOR SUBSTITUTED PYRIDINES-II

The results of CNDO/2 type calculations are presented for substituted pyridines where the substituent group attracts electrons from the ring π electron system; the electronic densities calculated for the heterocyclic nitrogen atom are compared with the values obtained from the interpretation of NQR spectra by means of the Townes and Dailey theory.

1 — INTRODUCTION

In a previous paper [1] some CNDO/2 type calculations were presented for pyridine and substituted pyridines with a π -electron donating group: $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, $-\text{F}$, $-\text{CH}_3$. The calculated electronic densities at the heterocyclic nitrogen were compared with the experimental values obtained from the interpretation of NQR spectra by means of the Townes and Dailey [2] theory.

In this paper similar calculations are presented for substituted pyridines but with substituent groups which are π -electron acceptors: $-\text{NO}_2$, $-\text{C}\equiv\text{N}$, $-\text{COCH}_3$. Calculations are also presented for the 2-aminomethyl-pyridines with the methyl group occupying all the available positions at the heterocyclic ring. All the calculated electronic densities at the ring nitrogen are compared with the NQR «experimental» values.

2 — METHOD OF CALCULATION AND RESULTS

All the calculations were made using the CNDO/2 method of POPLE and SEGAL [3]. The molecular geometries were estimated from the available data [4,5] for a planar heterocyclic ring [6,7,8]. The orientation of the atomic and molecular axes is given in fig. 1.

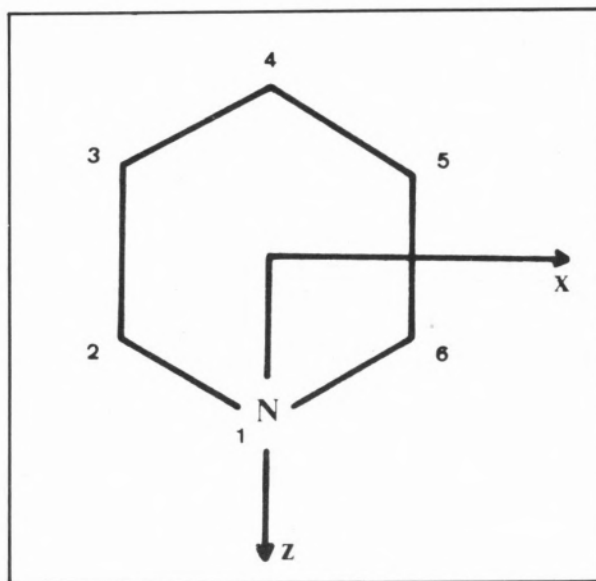


Fig. 1

The orientation of the molecular axes

The results obtained are summarized in Tables 1 to 4.

The theory of Townes and Dailey is used for the interpretation of the experimental NQR data. According to this theory the following approximations are made:

a) In the Townes and Dailey theory any possible polarization of the 2s and core orbitals is ignored, so that only the 2p orbitals will contribute to the electric-field gradient. As a consequence a population close to 2.0 must be given to the heterocyclic nitrogen lone pair in order that the quadrupolar

Table 1
Electron attracting substituents

		Calculated values			NQR values					
		q_{π}	q_{σ}	q_N	q_{π}	q_{σ}	q_N	q_{π}	q_{σ}	q_N
Pyridine		1.065	4.084	0.149	1.145	4.578	0.723 [9]	1.201 1.195	4.668 4.640	0.869 [11] 0.835 [14]
-NO ₂	2-	1.039	4.077	0.116						
	3-	1.071	4.067	0.138						
	4-	1.021	4.098	0.119	1.160	4.664	0.827 [12]			
-C≡N	2-	1.054	4.089	0.143	1.125	4.510	0.635 [9]	1.187	4.598	0.785 [11]
	3-	1.075	4.072	0.147	1.139	4.548	0.687 [9]	1.194	4.624	0.818 [11]
	4-	1.060	4.081	0.141	1.106	4.544	0.650 [9]	1.170	4.628	0.798 [11]
	4-							1.166	4.642	0.808 [13]
-COCH ₃	2-	1.053	4.094	0.147	1.125	4.554	0.679 [9]	1.184	4.632	0.816 [14]
	3-	1.070	4.083	0.153	1.140	4.554	0.694 [9]	1.195	4.630	0.825 [14]
	4-	1.048	4.091	0.139	1.109	4.546	0.655 [9]	1.173	4.630	0.803 [14]

q_{π} — π electronic charge density

q_{σ} — σ total electronic charge density

q_N — total electronic charge excess at a nitrogen atom

q_C — total electronic charge excess at a carbon atom

a) An sp^2 hybridization is assumed for the heterocyclic nitrogen

b) The nitrogen lone pair population is given a value of 2

c) The populations of the hybridized orbitals σ_1 and σ_2 are assumed to be identical, even if there is no C_2 symmetry axes across the nitrogen atom.

With this set of approximations the frequencies of the two resonance lines observed in the NQR spectra of the substituted pyridines can be related to the populations of the σ and π orbitals of the ring nitrogen. All these «experimental» values are also given in Tables 1 and 4.

3 — COMPARISON OF THE CALCULATED VALUES WITH THE NQR RESULTS FOR ELECTRON ATTRACTING SUBSTITUENTS

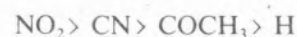
Before comparing the results attention must be drawn to the following characteristics of the Townes and Dailey theory:

coupling constant e^2qQ will have reasonable values. (The theoretical calculations will give a value close to 1.5 for the lone pair population). As a direct result the NQR values for the nitrogen charge excess are always high.

b) The values of the electronic densities obtained by different authors from the NQR spectra can not be directly compared because they depend on the value given to e^2qQ , and different authors use different values for the coupling constant.

The following general conclusions can be drawn from the calculated values:

a) The decreasing order of the electron attraction by the substituent is as follows:



and this agrees both with the NQR results and with the order accepted in Organic Chemistry.

b) For the same substituent the lowering of the electronic charge density is much more pronounced when the substitution takes place at positions 2 and 4 than when the substitution takes place at position 3 and this agrees with the NQR results. This result is easily foreseen because a substituent at position 3 will be unable to contribute to the formation of hybrid resonance structures.

c) The calculated total charge excess is always less than 0.2 and this is a value far more reasonable than those given by NQR which are exaggerated as a result of a population of 2.0 being given to the heterocyclic nitrogen lone pair.

The results obtained for some of the molecules can be compared against the results of *ab initio* calculations [15], given in Table 2. It can be seen that there is good agreement between the results which, in both calculations, give values for the total charge density at the heterocyclic nitrogen lower than those given by NQR.

model was strictly valid, the populations of the two π bonds would be equal and the asymmetry parameter measured by NQR would be zero (a value $\eta = 0.5\%$ is obtained for acetonitrile).

However, if the $-\text{C}\equiv\text{N}$ group is bonded to a conjugated system such as the benzenic ring, there will be an interaction between the π system of the conjugated ring and the π orbital of the $-\text{C}\equiv\text{N}$ group perpendicular to the plane of the molecule; this means that the populations of the $2p_x$ and $2p_y$ nitrogen orbitals will become increasingly different and η will increase (for instance, $\eta = 10.7\%$ in cyanobenzene) and this is confirmed by the NQR results.

As it was said before, an NQR determination on ^{14}N will give only two values, the quadrupolar coupling constant and an asymmetry parameter η . In order to interpret the NQR experimental results in terms of the Townes and Dailey theory the following rather drastic approximations had to be made [9]:

a) The nitrogen lone pair population is two.

Table 2
Results obtained by CNDO/2 and *ab initio* methods

	Calculated Values					
	This work			Reference [15]		
	q_π	q_σ	q_N	q_π	q_σ	q_N
Pyridine	1.065	4.084	0.149	1.048	4.193	0.241
2-NH ₂ -Pyridine	1.152	4.050	0.202	1.144	4.136	0.280
2-CN-Pyridine	1.054	4.089	0.143	1.038	4.179	0.217
4-CN-Pyridine	1.060	4.081	0.141	1.028	4.196	0.224

4 — THE CYANOPYRIDINES

In current chemical terms the $-\text{C}\equiv\text{N}$ group presents a triple bond between the carbon and nitrogen atoms. If the Z axis is defined to be coincident with the carbon-nitrogen bond, then the triple bond can be described in terms of a σ bond formed by the overlap of hybridized sp orbitals of carbon and nitrogen while the $2p_x$ and $2p_y$ orbitals of those atoms will form two π bonds. The two remaining electrons of nitrogen will form a non-bonding lone pair occupying a non-bonding sp_z hybrid orbital, while the carbon atom uses the remaining sp_z hybrid orbital to form a bond to the pyridil ring. If this

b) The population of the nitrogen π orbital parallel to the molecular plane is one.

c) The $2s$ character of the σ bonding orbital is 30%.

The results thus obtained are given in Table 3 together with the calculated values.

The increasing order of the calculated values of the electron population of the nitrogen π orbital agrees with the increasing values of the asymmetry parameter obtained by NQR:



The largest charge excess for the cyano nitrogen occurs for the substituent at the meta position, as it

Table 3
The $-C\equiv N$ group

	Calculated values				NQR values			
	Carbon		Nitrogen		Carbon		Nitrogen	
	q_{π}	q_c	q_{π}	q_N	q_{π}	q_c	q_{π}	q_N
2-CN	0.977	-0.073	1.034	0.151	—	—	1.022	0.331 [9]
3-CN	0.977	-0.091	1.044	0.170	—	—	1.032	0.337 [9]
4-CN	0.989	-0.075	1.026	0.157	—	—	1.004	0.292 [9]

was to be expected. Indeed, the 2 and 4 positions in pyridine are the most π -electron deficient, whereas the 3 position is only slightly depleted by the shift of the electrons towards the ring nitrogen. Considering that in 3-cyanopyridine the ring nitrogen has about the same charge excess than in pyridine, this means that most of the charge excess at the nitrogen cyano-group will come from the neighbouring carbon atom and not from the ring.

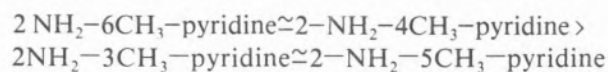
5 — THE 2-AMINOMETHYLPYRIDINES

The calculated values and the NQR values obtained for the 2-aminomethyl-pyridines are given in Table 4. The amino group is always at position 2 while the methyl group is placed at different positions around the ring; as the methyl group is only a weak π -electron donor only small variations of the electron density at the ring nitrogen are to be

expected while the methyl is displaced around the ring. This is clearly confirmed both by the calculated values and by the NQR results.

However, the NQR results give a π -electron density and a total charge excess at the ring nitrogen which are independent of the position of the methyl group. This does not agree with the qualitative predictions because a substitution at position 4 or at position 6 should be more effective than a substitution at position 3 or at position 5.

Indeed, the π -electron density and the total charge excess at the ring nitrogen calculated by the CNDO/2 method are in quite good agreement with the qualitative predictions:



It is also interesting to obtain the results for the

Table 4
The 2-aminomethyl-pyridines

		Calculated values			NQR values					
		q_{π}	q_o	q_N	π	q_o	q_N	q_{π}	q_o	q_N
Pyridine		1.065	4.084	0.149	1.146 1.201	4.580 4.668	0.726 [10] 0.869 [11]	1.145	4.578	0.723 [9]
Amino	2—	1.152	4.050	0.202	1.33	4.68	1.01 [10]			
Methyl	2(6)	1.096	4.075	0.171	1.219	4.642	0.861 [11]			
	3(5)	1.050	4.095	0.145	1.193	4.638	0.831 [11]			
	4	1.087	4.074	0.161	1.223	4.658	0.881 [11]			
2—Amino-Methyl	3Me	1.140	4.058	0.198	1.33	4.70	1.03 [10]	1.29	4.62	0.91 [9]
	4Me	1.173	4.041	0.214	1.33	4.70	1.03 [10]			
	5Me	1.138	4.060	0.198	1.32	4.68	1.00 [10]			
	6Me	1.184	4.041	0.225	1.33	4.70	1.03 [10]			

2-aminomethyl-pyridines by an additivity rule, i.e., by adding the charge excess effects of methyl to those of the amino group.

	q_{π}	q_N
$2\text{NH}_2-3\text{CH}_3\text{-py}$	1.137	0.198
$2\text{NH}_2-4\text{CH}_3\text{-py}$	1.174	0.214
$2\text{NH}_2-5\text{CH}_3\text{-py}$	1.137 _n	0.198
$2\text{NH}_2-6\text{CH}_3\text{-py}$	1.183	0.224

When the values thus obtained are compared with those in Table 4 it is clearly seen that an additivity rule works quite well in this case; probably the results would not be so good if a substituent with an heteroatom was used instead of methyl.

6 — CONCLUSIONS

The results obtained when the Townes and Dailey theory is used for the interpretation of the NQR spectra of substituted pyridines agree qualitatively with the values calculated by the CNDO/2 method and with the qualitative predictions of Organic Chemistry. However, the approximations made in the Townes and Dailey theory result in too large values being obtained for the electron charge densities at the heterocyclic nitrogen atom. Some care must also be exercised when comparing the results obtained by different authors, as the absolute values will depend on the value given to the nuclear quadrupolar coupling constant e^2qQ .

Received 23. April. 1980

REFERENCES

- [1] A.M.S.C. AMARAL, Abstracts of the 1st Annual Meeting of the Portuguese Chemical Society, Lisbon, 1978
- [2] C.H. TOWNES, B.P. DAILEY, *J. Chem. Phys.*, **17**, 782 (1949).
- [3] J.A. POPLE, G.A. SEGAL, *J. Chem. Phys.*, **44**, 3289(1966).
- [4] «Interatomic Distances Supplement», Special Publication N.º 18, The Chemical Society, London (1965).
- [5] O. KENNARD *et al*, *Molecular Structures and Dimensions*, Vol. Al, International Union of Crystallography (1972).
- [6] M. CHAO, E. SCHEMPP, R.D. ROSENSTEIN, *Acta Cryst.*, **B31**, 2922(1975).
- [7] M. CHAO, E. SCHEMPP, R.D. ROSENSTEIN, *Acta Cryst.*, **B31**, 2924(1975).
- [8] M. CHAO, E. SCHEMPP, *Acta Cryst.*, **B33**, 1575(1977).
- [9] E. SCHEMPP, P. J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, **49**, 3450(1966).
- [10] R.A. MARINO, L. GUIBÉ, P.J. BRAY, *J. Chem. Phys.*, **49**, 5104(1966).
- [11] R. IKEDA, S. ONDA, D. NAKAMURA, M. KUBO, *J. Phys. Chem.*, **72**, 2501(1968).
- [12] L. GUIBÉ, P. LINSCHIED, E.A.C. LUCKEN, *Mol. Phys.*, **19**, 317(1970).
- [13] L. GUIBÉ, E.A.C. LUCKEN, *Mol. Phys.*, **14**, 79(1968).
- [14] M. WITANOWSKI, T. SALUVERE, L. STEFANIAK, Januszewski, H.G.A. WEBB, *Mol. Phys.*, **23**, 1071(1972).
- [15] J.E. DEL BENE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **101**, 6184(1979).

RESUMO

Apresentam-se cálculos tipo CNDO/2 para piridinas substituídas em que o grupo substituinte tende a atrair os electrões do sistema π do anel; as densidades electrónicas calculadas para o átomo de azoto heterocíclico são comparadas com os valores obtidos por aplicação da teoria de Townes e Dailey aos espectros NQR.

MARIA INEZ V. S. FLORÊNCIO

Laboratório Nacional de Engenharia

e Tecnologia Industrial

Rua S. Pedro de Alcântara, 79

1200 Lisboa



ESTUDO DA ALILAMINA COMO INIBIDOR DE CORROSÃO NA DECAPAGEM ÁCIDA DO AÇO

Verificou-se no estudo da inibição da corrosão do aço em meio clorídrico por aminas, diferenças de comportamento, nas mesmas condições de ensaio, entre amostras antigas e recentes de alilamina. Realizou-se o acompanhamento do envelhecimento da alilamina por espectrometria no IV paralelamente a ensaios de corrosão do aço em meio clorídrico. Verificou-se que com o envelhecimento, a alilamina apresenta quantidades crescentes de um produto de polimerização o que leva a explicar as suas excelentes propriedades inibidoras pela sua capacidade de polimerização sobre as superfícies metálicas.

1 — INTRODUÇÃO

Num estudo precedente [1], onde se realizou a comparação de uma série de aminas utilizando o método potencioestático para a determinação das taxas de inibição do aço em meio clorídrico, constatou-se uma notável diferença no comportamento de duas das aminas ensaiadas: a *n*-propilamina e a alilamina.

A diferença estrutural entre as duas aminas reside na existência de uma dupla ligação na alilamina.



n-propilamina

alilamina

Os primeiros ensaios foram realizados com uma alilamina com 10 anos de existência no laboratório, e ainda na embalagem de origem selada. Ensaios posteriores conduzidos com uma alilamina dos mesmos grau de pureza e origem, mas recente, mostraram para esta um comportamento diferente tendo esta amina um poder inibidor muito inferior ao da amostra antiga.

Decidimos aprofundar os estudos com o objectivo de encontrar, para esta diferença de características de inibição (84% de taxa de inibição para a amostra antiga contra 50% para a recente, para as mesmas condições experimentais), uma explicação que pudesse contribuir para uma melhor compreensão do mecanismo de inibição da alilamina em relação ao da *n*-propilamina. Neste sentido, foram realizados ensaios em paralelo com as duas amostras de alilamina, bem como um estudo do envelhecimento da alilamina recente durante 5 anos por análise das suas características estruturais no I.V.

2 — CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS

Os ensaios foram realizados por imersão em ácido clorídrico 0,5 M de chapas de aço ao carbono de 4 × 4 cm com a seguinte composição:

C	— 0,45 a 0,60%
S	— 0,04%
Si	— 0,35%
Mn	— 0,50%
P	— 0,04%

O método utilizado para a determinação da taxa de inibição foi a gravimetria.

As chapas metálicas sofreram uma limpeza e um polimento segundo o esquema:

- decapagem por ácido clorídrico 1:1 com hexametileno-tetramina (2g/l);
- lavagem e secagem;
- polimento mecânico com lixa 120 até completa supressão dos pontos de corrosão;
- polimento mecânico com lixa 220 até desaparecimento completo dos riscos causados pela lixa anterior;
- desengorduramento por ultrasons em tetracloreto de carbono;
- secagem e polimento com papel macio absorvente.

Os reagentes utilizados neste trabalho foram:

- ácido clorídrico Merck ($d = 1,19$);
- água bidestilada em aparelho de quartzo;
- aminas, Fluka, ultrapuras (antiga e recente).

Os ensaios foram conduzidos em copos de Pyrex de 300 cm^3 de capacidade, graduados e de forma alta; o volume de meio agressivo foi de 200 cm^3 de ácido clorídrico 0,5 M.

As chapas foram imersas, até à mesma profundidade, suspensas, por um fio de nylon, de varetas de vidro apoiadas nos bordos dos copos.

Os ensaios foram realizados num banho termostático a $\pm 0,2^\circ\text{C}$ sendo o inibidor adicionado ao meio agressivo antes da colocação das chapas.

Ensaio prévios de determinação de taxas de corrosão em função do tempo permitiram seleccionar um período de 2 horas como tempo mínimo para se obterem perdas de peso significativas.

Devido à possibilidade de libertação do oxigénio dissolvido, que se dá a um ritmo apreciável a partir de 80°C , escolheu-se para temperaturas de ensaio as seguintes: 30, 40, 50 e 60°C .

As taxas de corrosão foram determinadas pela perda de peso das chapas ensaiadas em meio inibido em relação à perda de peso de chapas de referência imersas, o mesmo intervalo de tempo, em meio não inibido.

Os resultados obtidos, na comparação das duas amostras de alilamina, foram controlados pela

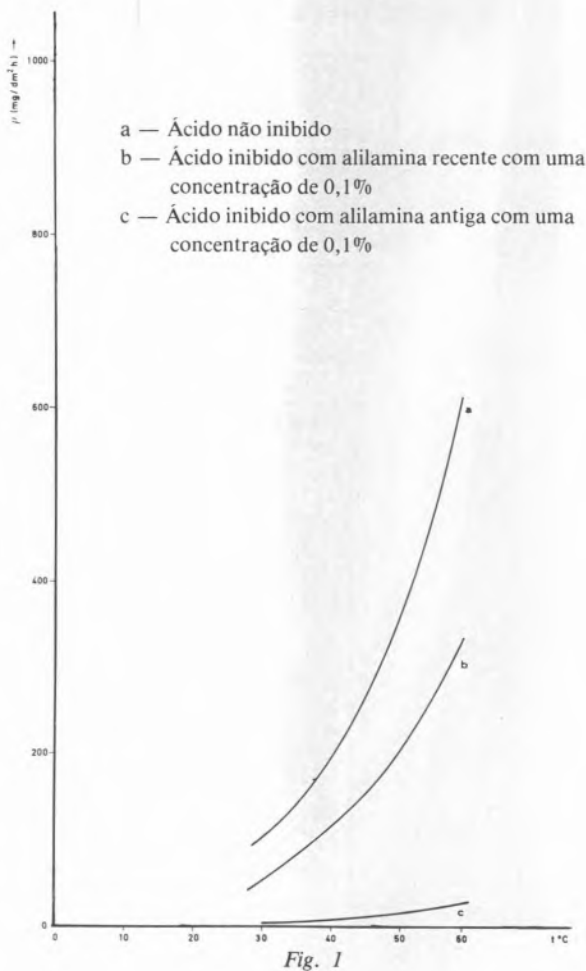
determinação do ferro dissolvido por colorimetria (método do tiocianato) e por espectrometria de absorção atómica.

Foram realizadas duas séries de ensaios em triplicado, a cada temperatura, para concentrações de inibidor entre 0,025 e 0,42% (v/v).

3 — RESULTADOS E CONCLUSÕES

Apresenta-se, na fig. 1, a variação da taxa de corrosão ($\text{mg}/\text{dm}^2.\text{h}$) em função da temperatura, para o meio inibido e não inibido pela alilamina antiga e pela alilamina recente. É assim possível observar as propriedades inibidoras dos dois produtos (ambos fazem baixar consideravelmente a taxa de corrosão em clorídrico 0,5 M) e também o comportamento excepcionalmente bom da alilamina antiga em relação à recente.

De igual forma, o cálculo das energias de activação efectivas, conduziu a resultados interessantes. Os



valores de E_a foram determinados segundo a expressão:

$$E_a = -2,303 \times 1,987 \times \frac{d \log \varrho}{d\left(\frac{1}{T}\right)} \text{ cal/mole} \quad (2)$$

em que os valores do quociente $d \log \varrho / d\left(\frac{1}{T}\right)$ são os coeficientes angulares das relações lineares $\log \varrho = f\left(\frac{1}{T}\right)$ apresentadas na fig. 2 para o ácido não inibido (recta a), para o ácido inibido pela alilamina antiga (recta b) e para o ácido inibido com alilamina recente (recta c).

A determinação do valor de E_a e o estabelecimento da sua variação em função da temperatura são muito importantes para os estudos dos inibidores. Na generalidade dos casos um aumento de temperatura prejudica a acção do inibidor; há casos em que o efeito é inverso — inibidores fortes. No caso dos inibidores «normais» a energia de activação do processo de corrosão em presença do inibidor aumenta (alilamina recente); no caso dos inibidores fortes esta energia diminui em relação à do processo

em ácido não inibido (alilamina antiga). Os inibidores que têm bom comportamento a temperaturas elevadas têm um mecanismo de acção que se admite corresponder a adsorção específica com formação, em muitos casos, de produtos de reacção com o metal base.

Tanto estes produtos como as próprias moléculas do inibidor adsorvem-se sobre o metal.

Os valores encontrados nos ensaios mostram para a alilamina recente um comportamento perfeitamente normal; há diminuição do poder inibidor com o aumento de temperatura (a energia de activação efectiva do processo inibido é de 15,6 Kcal/mol contra 14,1 Kcal/mol em ácido não inibido). No que se refere ao processo inibido com a alilamina antiga a energia de activação efectiva é mais baixa que no caso do ácido não inibido (10,6 Kcal/mol contra 14,1 Kcal/mol respectivamente). Estes resultados traduzem dois comportamentos de tal forma diferentes que a explicação não pode encontrar-se senão nas próprias amostras de alilamina já que todos os ensaios foram realizados simultaneamente e nas mesmas condições experimentais.

Os ensaios realizados com diferentes concentrações de inibidores para cada uma das temperaturas escolhidas conduziram a relações lineares do tipo da que pode deduzir-se da isotérmica de Langmuir [3]:

$$\frac{\Theta}{1-\Theta} = k c e^{Q/RT}$$

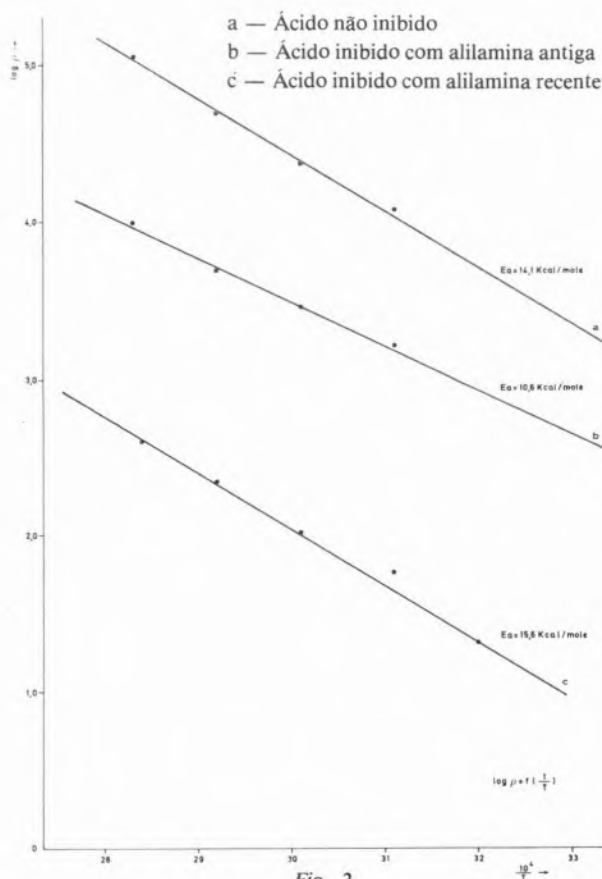
e que são

$$\log \frac{\Theta}{1-\Theta} = f(c)_T$$

Obtêm-se feixes de rectas, o que permite concluir que o mecanismo da inibição se fundamenta em fenómenos de adsorção [4].

A fracção da superfície metálica coberta pelo inibidor é representada por Θ ; Q é o calor de adsorção. O valor de Θ , difícil de determinar, foi calculado pela diferença $1 \frac{\Theta_i}{\Theta_n}$ em que Θ_i e Θ_n são, respectivamente, as velocidades de corrosão do processo inibido e não inibido.

Estas características levam a admitir que a inibição da corrosão do aço pela alilamina se realiza por um mecanismo de adsorção entre o metal e a molécula do inibidor, comportando-se este como dador de electrões (por meio do átomo de azoto) e aquela como receptor de electrões [5]. A dupla ligação



permite o deslocamento dos electrões para as zonas mais nobres da superfície metálica.

Numerosos ensaios realizados por HACKERMAN [6] e discutidos na Escola de Ferrara [7] permitiram concluir que um aumento da densidade electrónica no átomo de azoto das aminas conduz a uma diminuição da energia de ionização das moléculas, favorecendo, portanto, a sua ligação ao metal base. Os ensaios de comparação entre as duas amostras de alilamina conduziram a resultados interessantes:

- há uma diferença de cor notável entre as duas amostras; a alilamina recente é ligeiramente amarela e a antiga corada (acastanhada);
- por evaporação da alilamina antiga obtem-se um resíduo espesso vermelho-acastanhado; a alilamina recente não deixa resíduo.

Esta diferença e, simultaneamente, o diferente comportamento como inibidores, podem ser justificadas de duas formas:

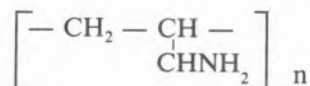
- a) a alilamina contém em mistura, um outro produto menos volátil e fortemente corado, apresentando excelentes propriedades de inibição;
- b) por envelhecimento, e espontaneamente, a alilamina transforma-se, certamente por um processo de polimerização, num produto como o que foi detectado.

Os espectros no infravermelho das duas amostras de alilamina (fig. 3) mostram, efectivamente, que esta

segunda hipótese é muito provável dadas as características de absorção apresentadas pelos dois produtos.

Com efeito, a alilamina recente apresenta o espectro perfeitamente normal de uma amina primária não saturada, de cadeia curta (duas bandas a 3375 e 3280 cm^{-1} correspondentes às vibrações $\nu(\text{NH}_2)$ e uma absorção $\delta(\text{NH}_2)$ perfeitamente definida, a 1640 cm^{-1} ; absorção correspondente à dupla ligação vinílica a 3080, 1600, 990 e 920 cm^{-1} encontrando-se a primeira harmónica da banda a 920 cm^{-1} a cerca de 1840 cm^{-1} ; absorção dos grupos CH_2 e CH a 2980, 2900, 2850, 1450, 1420 e 1330 cm^{-1}).

O espectro da alilamina antiga apresenta bandas largas e mal definidas características de moléculas de grandes dimensões; como típicas deste tipo de compostos temos as bandas a 3280 cm^{-1} e 1640 cm^{-1} do grupo NH_2 e uma banda a 750 cm^{-1} correspondente às cadeias metilénicas com 4 ou mais grupos CH_2 . A explicação possível será a polimerização da alilamina.



O polímero formado terá maior capacidade de fixação ao metal base através dos agrupamentos NH_2 e permitirá uma maior percentagem de cobertura da superfície. Por outro lado, o aumento da temperatura auxiliará a sua fixação e a sua permanência sobre a superfície metálica.

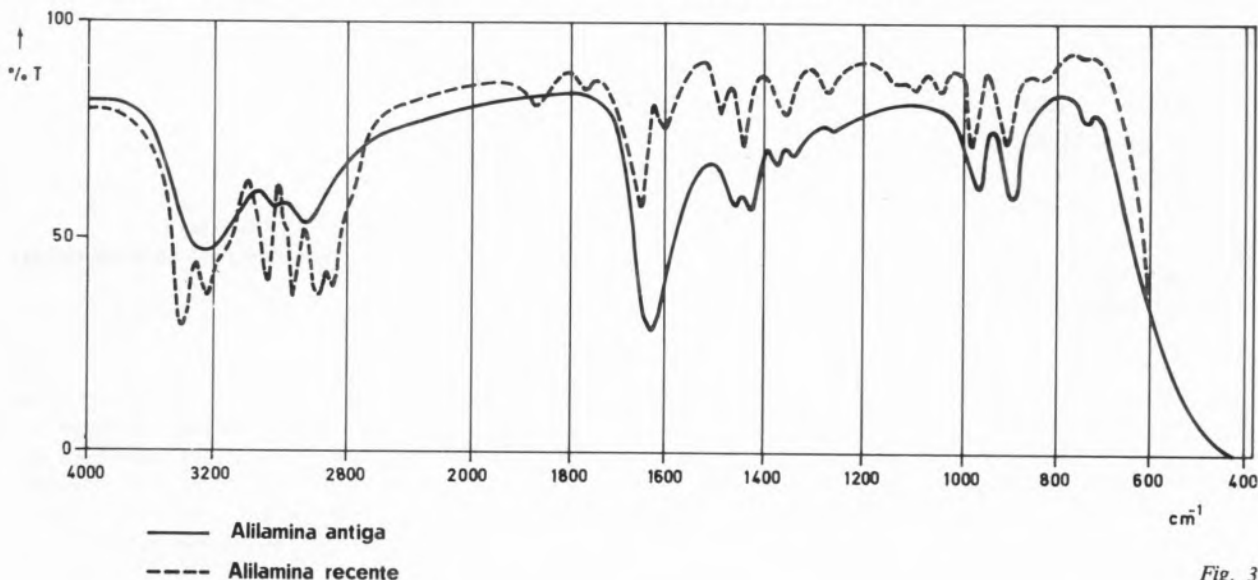


Fig. 3

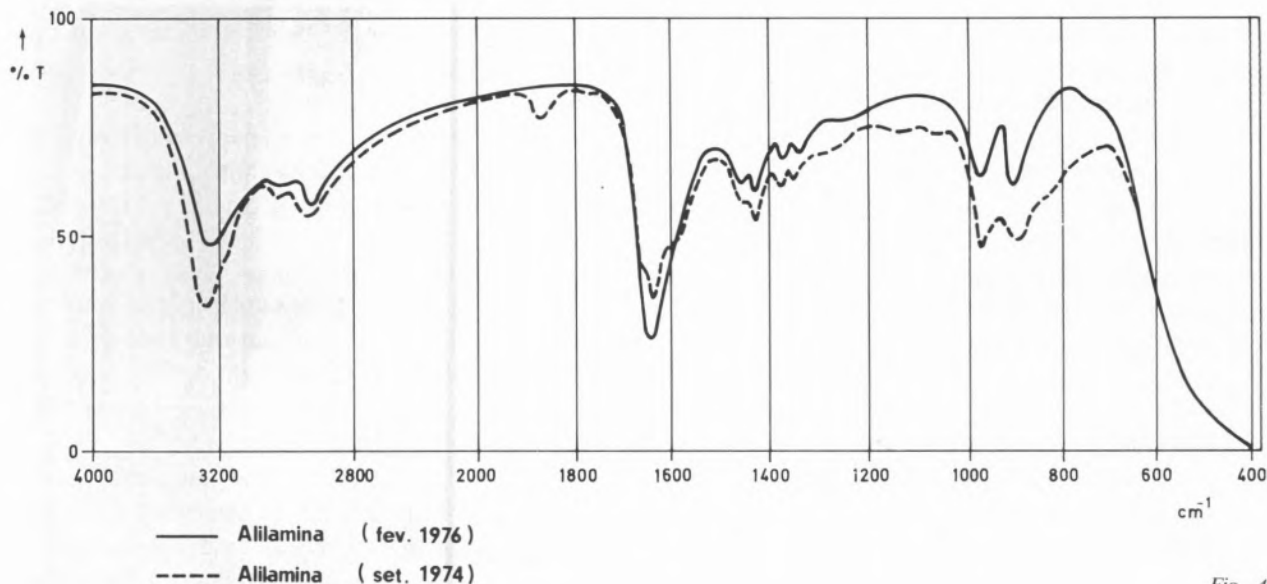


Fig. 4

Para verificar esta hipótese guardou-se no escuro, desde Janeiro de 1971 e durante 5 anos, uma embalagem de alilamina recente. Em Setembro de 1974 registou-se o espectro que se apresenta a cheio na fig. 4 e em Fevereiro de 1976 o espectro a tracejado. Nesse momento a alilamina deixava já, por evaporação, vestígios de um produto viscoso e vermelho-acastanhado semelhante ao que se obteve com a alilamina antiga ensaiada 5 anos antes. Por simples comparação destes espectros com os anteriores (fig. 3) se constata a modificação progressiva da amina no sentido da formação de um produto de polimerização.

Esta conclusão está em perfeito acordo com os resultados dos estudos realizados para comparar os comportamentos da alilamina e da *n*-propilamina na inibição da corrosão do aço em meio ácido. A alilamina tem qualidades de inibidor muito superiores às da *n*-propilamina que poderão ser justificadas pela sua capacidade de polimerização sobre a superfície metálica.

Recebido 19. Junho, 1980

BIBLIOGRAFIA

- [1] M. INEZ V. S. FLORÊNCIO, CARLOS E. B. FLORÊNCIO, MA. PERPÉTUA SANTOS «Estudo de alguns inibidores orgânicos de corrosão» — 1.ª Semana Nacional de Corrosão, Lisboa, INII (1969).
- [2] I. N. PUTILOVA, S. A. BALEZIN, V. P. BARANNIK, «Metallic Corrosion Inhibitors» — Pergamon, N. Y. (1960).
- [3] O. L. RIGGS JR., R. M. HURD — *Corrosion*, **23**, 252 (1967).
- [4] Estudo do comportamento da *n*-propilamina e da alilamina como inibidores da decapagem ácida do aço — em redacção.
- [5] P. F. COX, R. L. ENERY, O. L. RIGGS JR. — *Corrosion*, **20**, 299 (1964).
- [6] R. C. AYERS e N. HACKERMAN — *J. Electrochem. Soc.*, **110**, 507 (1963).
- [7] G. TRABANELLI e V. CARASSITI — «Mechanism and Phenomenology of Corrosion Inhibitors». *Science and Technology*, vol. **1**, 147-228, Edited by M. G. Fontana and R. W. Staehle, Plenum Press, N. Y. (1970).

ABSTRACT

Study of the allylamine as a corrosion inhibitor in the pickling of steel in acid.

We recorded, in the study of the corrosion inhibition of steel in aqueous solutions of hydrochloric acid by amines, differences in behaviour, under the same testing conditions, between old and recent samples of allylamine. By following the aging of allylamine by IR Spectroscopy at the same time that were carried tests of corrosion of steel in aqueous solutions of hydrochloric acid we reached the conclusion that, due to the aging, allylamine presents greater amounts of a polymerization product justifying there by its excellent inhibition properties due to its polymerization capacity on metal surfaces.

J. C. G. CALADO
A. R. DIAS
M. E. MINAS da PIEDADE
J. A. MARTINHO SIMÕES

Centro de Química Estrutural
Complexo I
Instituto Superior Técnico
1096 Lisboa Codex



STANDARD ENTHALPY OF SUBLIMATION OF $[Mo(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$. A RE-EVALUATION OF $Mo-CH_3$ AND $W-CH_3$ BOND ENTHALPY CONTRIBUTIONS

Molybdenum-methyl and tungsten-methyl bond enthalpy contributions in $[M(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$ complexes ($M=Mo, W$) were re-evaluated as $\bar{D}(Mo-CH_3) = 154.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ and $\bar{D}(W-CH_3) = 209.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ by using previous thermochemical results and $\Delta H_S^0[Mo(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2] = 70.4 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, a value derived in this paper from pressure-temperature data obtained with a Knudsen cell. This cell, which is also described, was tested by comparing the measured $\Delta H_S^0[Fe(\eta-C_5H_5)_2] = 72.60 \text{ kJ mol}^{-1}$ with other literature values.

1 — INTRODUCTION

We have reported data on metal-ligand bond enthalpy contributions $\bar{D}(M-L)$ in $[M(\eta-C_5H_5)_2L_2]$ complexes (M = transition metal; L = H, alkyl, aryl, halogen, etc.) from reaction-solution calorimetry studies [1]. The paucity of experimental values for standard enthalpies of sublimation of those complexes is one of the difficulties in the evaluation of $\bar{D}(M-L)$. It is frequently necessary to estimate ΔH_S^0 values which sometimes causes a considerable loss of accuracy and precision in the final values of $\Delta H_f^0(g)$ and $\bar{D}(M-L)$.

Among the experimental techniques leading to enthalpies of sublimation of compounds with vapour pressures between 10 and 10^{-3} Pa at room temperature, the Knudsen effusion method is probably the most reliable. Moreover when a high-vacuum system is available it is simple to build an inexpensive «weighting method» Knudsen apparatus with a cell suitable for handling air sensitive substances. The description of such a Knudsen cell and auxiliary equipment, together with the tests performed by obtaining $\Delta H_S^0[Fe(\eta-C_5H_5)_2]$ are given in the present paper. A value for $\Delta H_S^0[Mo(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$ is also reported. This value, taken with results obtained in previous thermochemical studies [2] allowed the recalculation of $\bar{D}(Mo-CH_3)$.

2 — EXPERIMENTAL

KNUDSEN CELL AND OPERATION PROCEDURE — Details of the Knudsen cell and auxiliary equipment are shown in figs. 1a-1d. The cylindrical bronze box 2 (1.8 cm height \times 1.8 cm diameter) was filled to about 1/3 of its capacity with the finely powdered substance and the upper part of the spiral was greased with Apiezon N before screwing in bronze lid 3. This operation prevented loss of compound through the spiral path, during a run.

If the substance under study was oxygen sensitive the previous steps were carried out under pure nitrogen. Furthermore, use was made of bronze lid 4, which isolated the inside of the cell from atmospheric oxygen. This assembly (included or not lid 4) was then weighted to $\pm 1 \times 10^{-5}$ g and introduced with a special tool into the vacuum chamber 3 (fig. 2) previously filled with nitrogen through tap

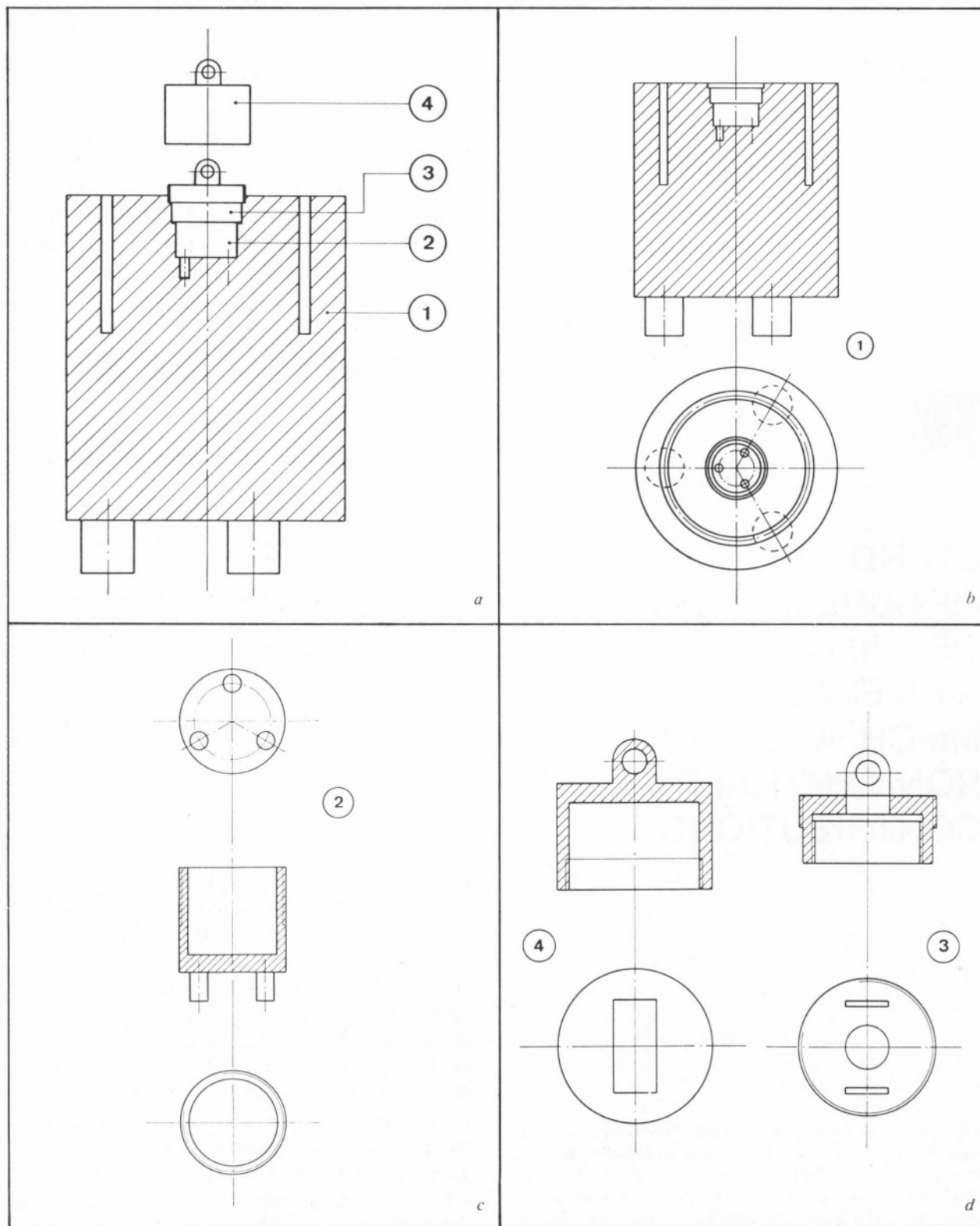


Fig. 1
 Brass block (1), cylindrical box (2), lid with the
 hole (3) and outer (insulating) lid (4)

2. Using a second tool, lid 4 was unscrewed and removed from the inside of the vessel.

The lower part the vacuum chamber, shown in detail in fig. 1b, consists of a cylindrical brass block with a central cavity where the Knudsen cell (2 + 3, fig. 1) fits tightly. The upper part is a glass tube (≈ 60 mm internal diameter) with a tap and a flat flange joint in the top. The glass tube, which fits in the outer cavity of the brass block, was sealed with Araldite AV 138 M.

Before introducing the cell assembly into the vacuum chamber the bottom and lower sides of box 2 (fig. 1) were covered with a thin film of Apiezon N. This ensured a better thermal contact between the cell and the brass block [3]. The block and part of the glass tube were immersed in a water bath whose temperature is controlled to ± 0.01 K with a Haake ED «Unitherm» thermostat and measured with identical precision with a calibrated Amarell mercury thermometer.

The vacuum chamber was then connected to the vacuum line by using item 4 (fig. 2) which includes the small neoprene rubber tube 5 giving some flexibility to the system. The vacuum line and chamber were quickly evacuated and immediately filled with nitrogen. After about 45-60 minutes (time to achieve thermal equilibrium) the experiment was started. The high-vacuum is obtained with an Edwards vacuum system consisting of a ES 200 rotary pump, an E04 water cooled oil diffusion pump and a liquid nitrogen trap. A second trap is part of the vacuum line (item 6, fig. 2). A pressure of 1×10^{-3} Pa was reached in less than three minutes and a final constant pressure of 8×10^{-5} Pa was obtained in about twenty minutes.

The experiment ended by stopping the pumping and by filling the vacuum line and chamber with nitrogen. Item 4 (fig. 2) was then removed and lid 4 (fig. 1) was screwed in lid 3 (This step was unnecessary when the substance was not oxygen sensitive). The cell was taken out of the chamber and thoroughly cleaned to remove the Apiezon N from the bottom and wall of box 2 (fig. 1). The assembly was finally weighted and the difference between the initial and this second weight gave the mass of the evaporated substance.

Further details of the Knudsen cell and of the experimental technique are as follows.

Lid 3 has a central hole (0.7 cm diameter) covered

with a thin copper foil soldered to the body of the lid. In this foil a small circular effusion hole was drilled. Two lids 3 with different holes were used in the experiments. One hole had an area of $(6.55 \times 10^{-3} \pm 10^{-5})$ cm² and the other an area of $(4.09 \times 10^{-3} \pm 10^{-5})$ cm². The thickness of the copper foils where these holes were drilled was 11.5×10^{-3} cm and 8.90×10^{-3} cm respectively. A metallurgical microscope and a planimeter were used to obtain the areas.

The thickness values were measured with a micrometer.

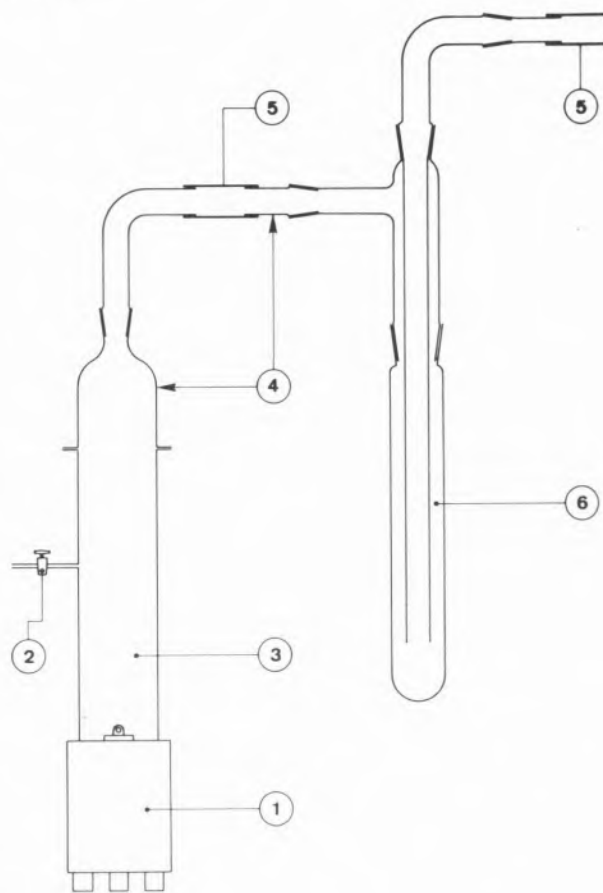


Fig. 2

Vacuum chamber and vacuum line: Brass block (1), nitrogen inlet (2), vacuum chamber (3), moveable connection with the vacuum line (4), neoprene tubing (5) and liquid nitrogen trap (6)

The time required for each experiment depended upon the substance under investigation, the bath temperature and the area of the effusion hole. Each run had to be long enough to assure a considerable mass of evaporated compound.

COMPOUNDS— $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ was prepared by the reported method [4] and purified by resublimation in vacuum (≈ 1.3 Pa) at 70°C .

$[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ was synthesized as described by BENFIELD and GREEN [5] and resublimed in vacuum (≈ 1.3 Pa) at 100°C .

3 — RESULTS AND DISCUSSION

$[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$

The vapour pressures of ferrocene, evaluated from the results obtained with the two cells each with a different effusion hole mentioned above, are presented in Tables 1 and 2. In those calculations, the equation [3, 6]

$$p = \frac{m}{At} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{3l+8r}{8r} \right) \left(\frac{1}{1+K_2 r/2\lambda} \right) \quad (1)$$

Table 1
Vapour pressures of $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2, c]$
Hole dimensions: $A = 6.55 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$,
 $r = 4.566 \times 10^{-2} \text{ cm}$ and $l = 11.5 \times 10^{-3} \text{ cm}$

T/K	t/s	m/g	p/Pa
299.65	39828	0.09245	1.055
300.95	31874	0.08295	1.177
302.15	31904	0.09544	1.343
303.05	27789	0.09074	1.459
300.55	33466	0.08470	1.146
298.95	33145	0.07150	0.983
296.95	34683	0.06070	0.803
297.55	32440	0.06052	0.854

Table 2
Vapour pressures of $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2, c]$
Hole dimensions: $A = 4.09 \times 10^{-3} \text{ cm}^2$,
 $r = 3.608 \times 10^{-2} \text{ cm}$, and $l = 8.9 \times 10^{-3} \text{ cm}$

T/K	t/s	m/g	p/Pa
297.35	42175	0.04780	0.839
297.75	38123	0.04509	0.875
298.35	43754	0.05469	0.923
298.95	31948	0.04244	0.980
299.65	32813	0.04655	1.044
299.99	31070	0.04619	1.093
300.67	33803	0.05331	1.157
301.14	29653	0.04912	1.213

was used. m/g is the weight loss of compound during the time t/s , A/cm^2 is the area of the effusion hole, and M is the molecular weight of gaseous species. The correction term $(3l+8r)/8r$ accounts for the fact that r/cm , the hole radius, is not infinitely larger than l/cm , the thickness of the foil where the hole was drilled. The second correction factor appears because λ/cm , the mean free path of the gaseous species, is not infinitely larger than r ; K_2 is a constant equal to 0.48 when $l \ll r$.

The calculation of the mean free path from the equation

$$\lambda = \frac{kT}{\sqrt{2} \pi \sigma^2 p} \quad (2),$$

where k is Boltzmann constant, implied an estimation of the collision diameter σ/cm and a previous knowledge of the vapour pressure at temperature T . It was assumed $\sigma = 736$ pm [3], the arithmetic mean of the two principal axis of ferrocene. An error of 10% in this value causes only 1% error in the vapour pressure. An initial λ_1 was calculated after obtaining a first p_1 by the expression

$$p_1 = \frac{m}{At} \left(\frac{2\pi RT}{M} \right)^{1/2} \left(\frac{3l+8r}{8r} \right) \quad (3).$$

λ_1 was then used to evaluate p_2 by equation (1) which in turn was used to obtain λ_2 . A third value for the vapour pressure, p_3 , was finally derived. p_3 differs from p_4 by less of 0.03%.

(p, T) values of Tables 1 and 2 were adjusted to Clausius-Clapeyron equation

$$\ln p = - \frac{B}{T} + C \quad (4)$$

by the least squares method. Two straight lines with correlation factors of 0.9997 and 0.9996 were obtained:

$$\ln p = (29.30 \pm 0.75) - (8765 \pm 224)/T \quad (5)$$

$$\ln p = (29.08 \pm 0.79) - (8699 \pm 237)/T \quad (6)$$

($\ln p, 1/T$) values of both Tables are represented in fig. 3.

The average of the slopes of equations (5) and (6) leads to a mean value for the enthalpy of sublima-

tion of ferrocene in the temperature range 297–303 K, which is assumed to be equal to ΔH_S^0 :

$$\Delta H_S^0[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2] = 72.60 \pm 1.36 \text{ kJ mol}^{-1}$$

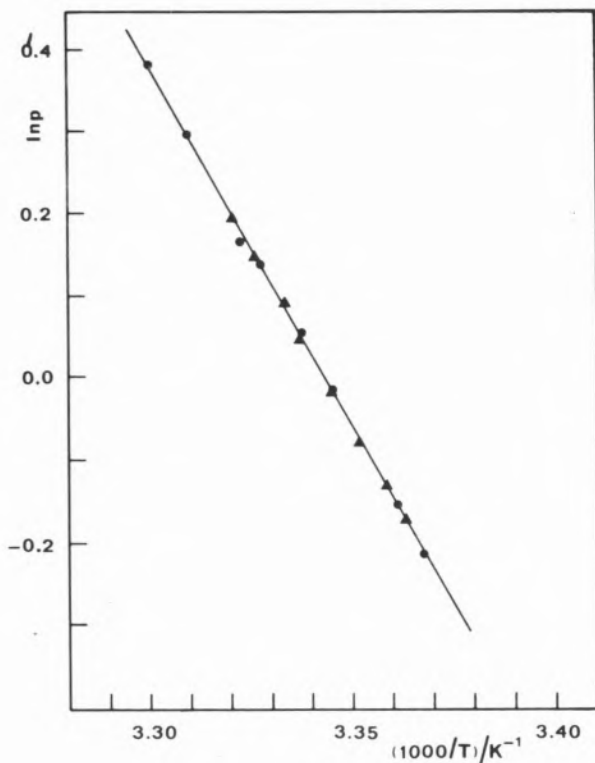


Fig. 3
Vapour pressures of $[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2, c]$
Circles — Values from Table 1
Triangles — Values from Table 2

All the uncertainty intervals presented include Student's factor for 95% confidence level. However it is a common procedure in these kind of studies to consider only the mean standard deviation. Therefore, for comparison purposes the uncertainty of $\Delta H_S^0[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ is reduced to $\pm 0.56 \text{ kJ mol}^{-1}$. Other literature values for the heat of sublimation of ferrocene are collected in Table 3. It can be seen

Table 3
 $\Delta H_S^0[\text{Fe}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$ at 298.15 K

Method	$\Delta H_S^0/\text{kJ mol}^{-1}$	Year	Reference
Bourdon gauge	74.98	1952	[8]
Thermistor gauge	72.38 ± 1.26	1962	[3]
Knudsen cell	73.35 ± 0.42	1962	[3]
Knudsen cell	72.73 ± 0.54	1969	[7]
Knudsen cell	72.60 ± 0.56	1979	This work

that our value agrees well with previous results, particularly with the most recent ones.



The agreement between the vapour pressures of ferrocene obtained with the two different effusion holes demonstrated that self-cooling effect did not occur. As the vapour pressures of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$ are about 30 times smaller (Table 4), self-

Table 4
Vapour pressures of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2, c]$

T/K	t/s	m/g	p/Pa
301.25	79675	0.00796	0.0412
303.20	82987	0.00974	0.0485
310.95	85380	0.02037	0.0993
313.55	72858	0.02174	0.1243
312.15	76838	0.01953	0.1059
312.15	74935	0.01984	0.1102
309.95	78765	0.01657	0.0875
308.95	75159	0.01436	0.0794
308.40	91450	0.01633	0.0742

-cooling effect was assumed to be inexistent in this case. Thus only one series of experiments was performed, using the largest effusion hole.

The experimental results are presented in Table 4. The vapour pressures were calculated by the method already described. A value 1000 (± 100) pm was assumed for the collision diameter. In the present case an error of 10% in σ causes only 0.1% error in the final value of p.

The least squares analysis of $\ln p$ vs. $1/T$ (fig. 4) led to

$$\ln p = (24.90 \pm 1.62) - (8469 \pm 501)/T \quad (7)$$

with a correlation factor of 0.998. From the slope of equation (7) a mean enthalpy of sublimation in the temperature range 301–314 K can be derived. This value is considered equal to ΔH_S^0 :

$$\Delta H_S^0[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2] = 70.4 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$$

All the uncertainty intervals presented include Student's factor.

The differences between enthalpies of sublimation of analogous tungsten and molybdenum com-

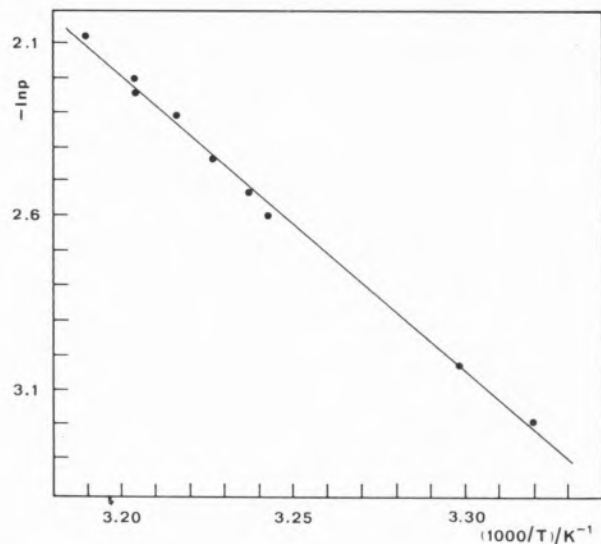


Fig. 4
Vapour pressures of $[Mo(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$

pounds are usually about 4.2 kJ mol^{-1} [9-13]. This evidence based the estimation of ΔH_S^0 for the tungsten complex. This is shown in Table 5, together with $\Delta H_f^0(c)$ values derived in previous studies [2], and the obtained $\Delta H_f^0(g)$ values.

Table 5
Thermochemical data for $[M(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$ complexes ($M = Mo, W$). Values in kJ mol^{-1} .

$[M(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$	$\Delta H_f^0(c)$	ΔH_S^0	$\Delta H_f^0(g)$
M = Mo	283.8 ± 4.0	70.4 ± 4.2	354.2 ± 5.8
M = W	$284.8^* \pm 3.5$	(74.6 ± 4.2)	359.4 ± 5.5

* — The value presented in ref. [2] is affected by a small calculation error.

The bond enthalpy contributions $\bar{D}(M-CH_3)$ ($M = Mo, W$) were finally recalculated as described in [2] from the new values of ΔH_S^0 and auxiliary literature data [2, 12, 14-16], including a recent value for $\Delta H^0[CH_3, g]$ [17]:

$$\begin{aligned}\bar{D}(Mo-CH_3) &= 154.5 & \text{kJ mol}^{-1} \\ \bar{D}(W-CH_3) &= 209.9 & \text{kJ mol}^{-1}\end{aligned}$$

Received 13. October. 1980

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was financed by the Junta Nacional de Investigação Científica e Tecnol gica (contract n. 22.78.66) and by the Instituto Nacional de Investigação Científica.

REFERENCES

- [1] See for instance, J. C. G. CALADO, A. R. DIAS, J. A. MARTINHO SIMÕES, M. A. V. RIBEIRO DA SILVA, *Rev. Port. Quim.*, **21**, 129 (1979); *J. Organometal. Chem.*, **174**, 77 (1979).
- [2] J. C. G. CALADO, A. R. DIAS, J. A. MARTINHO SIMÕES, M. A. V. RIBEIRO DA SILVA, *J. C. S. Chem. Comm.*, 737 (1978).
- [3] J. W. EDWARDS, G. L. KINGTON, *Trans. Faraday Soc.*, **58**, 1323 (1962).
- [4] *Organic Syntheses*, Collective Vol. 4 (Ed. N. Rabjohn), John Wiley & Sons, New York, 1963.
- [5] F. W. S. BENFIELD, M. L. H. GREEN, *J. C. S. Dalton*, 1324 (1974).
- [6] J. T. S. ANDREWS, E. F. WESTRUM, JR., N. BJERRUM, *J. Organometal. Chem.*, **17**, 293 (1969).
- [7] J. T. S. ANDREWS, E. F. WESTRUM, JR., *J. Organometal. Chem.*, **17**, 349 (1969).
- [8] L. KAPLAN, W. L. KESTER, J. J. KATZ, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 5531 (1952).
- [9] J. A. CONNOR, *Topics in Current Chemistry*, **71**, 71 (1977).
- [10] D. L. S. BROWN, J. A. CONNOR, C. P. DEMAINE, M. L. LEUNG, J. A. MARTINHO SIM ES, H. A. SKINNER, M. T. ZAFARANI MOATTAR, *J. Organometal. Chem.*, **142**, 321 (1977).
- [11] F. A. ADEDEJI, J. A. CONNOR, C. P. DEMAINE, J. A. MARTINHO SIMÕES, H. A. SKINNER, M. T. ZAFARANI MOATTAR, *J. Organometal. Chem.*, **149**, 333 (1978).
- [12] V. I. TEL'NOI, I. B. RABINOVICH, *Uspekhi Khim.*, **46**, 1337 (1977).
- [13] G. PILCHER, M. J. WARE, D. A. PITTAM, *J. Less-Common. Met.*, **42**, 223 (1975).
- [14] J. D. COX, *CATCH Tables, Halogen Compounds*, School of Molecular Sciences, University of Sussex, Brighton, 1972.
- [15] J. B. PEDLEY, J. RYLANCE, Sussex-N. P. L. Computer Analysed Thermochemical Data: Organic and Organometallic Compounds, University of Sussex, Brighton, 1977.
- [16] CODATA Recommended Key Values for Thermodynamics, 1977; *J. Chem. Thermodynamics*, **10**, 903 (1978).
- [17] M. H. BAGHAL-VAYJOOEE, A. J. COLUSSI, S. W. BENSON, *Int. J. Chem. Kinet.*, **11**, 147 (1979).

RESUMO

Entalpia de sublima o padrão do complexo



Redetermina o das energias de liga o Mo-CH₃ e W-CH₃.

Usando resultados termoquímicos previamente publicados e $\Delta H_S^0[Mo(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2] = 70.4 \pm 4.2 \text{ kJ mol}^{-1}$, valor obtido neste trabalho, chegou-se às energias de liga o $D(Mo-CH_3) = 154.5 \text{ kJ mol}^{-1}$ e $D(W-CH_3) = 209.9 \text{ kJ mol}^{-1}$ nos complexos $[M(\eta-C_5H_5)_2(CH_3)_2]$ ($M = Mo, W$). A entalpia de sublima o referida foi calculada através de medidas de pressão-temperatura, feitas usando uma célula de Knudsen. Esta célula, que   também descrita, foi testada comparando o valor determinado para $\Delta H^0[Fe(\eta-C_5H_5)_2] = 72.60 \text{ kJ mol}^{-1}$ com outros resultados da literatura.



PROTECÇÃO ANÓDICA DO NÍQUEL EM MISTURAS FUNDIDAS DE $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

A medição de correntes de corrosão em condições de abandono e de corrente impressa, permite confirmar a aplicabilidade da protecção anódica ao sistema $\text{Ni}/\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ a 900°C , ao ar.

1 — INTRODUÇÃO

Num estudo do comportamento anódico do níquel em misturas fundidas de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ a 900°C , ao ar, observou-se que esse metal apresenta características passivantes naqueles meios [1]. Nos Gráficos 1 a 3, em que se reproduzem curvas de polarização anódica do Ni em misturas fundidas de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$, pode, efectivamente, observar-se tal tendência para a passivação. Note-se que nesses gráficos as curvas a cheio dizem respeito a polarizações ascendentes e as curvas a ponteadado a polarizações descendentes. Esse estudo permitiu também fazer notar que as adições de NaCl ao Na_2SO_4 afectam bastante o comportamento anódico do Ni na região activa mas pouca influência têm na sua região passiva. Na Tabela 1 que se segue, obtida à custa dos resultados potenciodinâmicos representados nos Gráficos 1 a 3, vê-se, de facto, que a região de potenciais passivos, zona Ap definida esquematicamente na fig. 1, só é levemente afectada pelas adições de NaCl; além disso, o quociente Ap/ip indica que o NaCl tem um efeito insignificante na

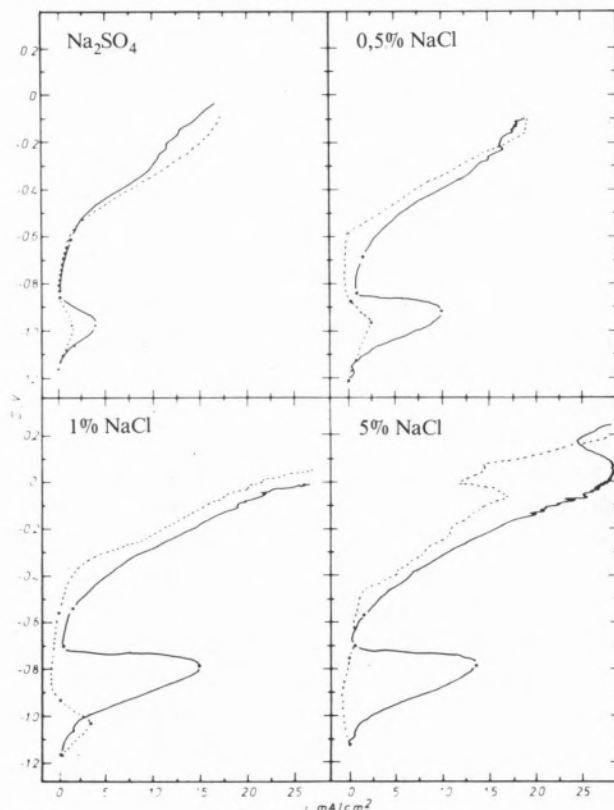


Gráfico 1

Curvas de polarização anódica do níquel em Na_2SO_4 , $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 0,5\% \text{NaCl}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 1\% \text{NaCl}$ e $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 5\% \text{NaCl}$ a 900°C , ao ar

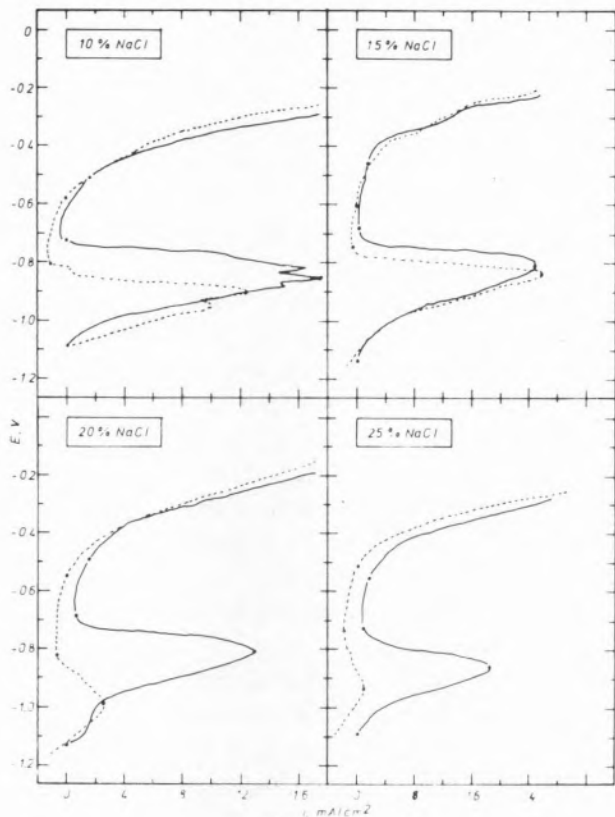


Gráfico 2

Curvas de polarização anódica do níquel em Na_2SO_4 -10%NaCl, Na_2SO_4 -15%NaCl, Na_2SO_4 -20%NaCl e Na_2SO_4 -25%NaCl a 900°C , ao ar

extensão e estabilidade da região passiva, uma vez que pouco diminui (aumentando mesmo em dois casos) na presença do NaCl.

A tendência das amostras de Ni para a passivação também se verificou aquando do traçado de curvas potencial-tempo, em testes corrosimétricos que duraram cerca de 140 horas. No Gráfico 4 mostram-se quatro dessas curvas, sendo o potencial representado, o potencial de abandono de amostras de Ni medido relativamente a um eléctrodo de referência de Ag^+/Ag [2]. Baseando-nos em outros estudos sobre o comportamento electroquímico do sistema $\text{Ni}/\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ [1,2] e no andamento do potencial representado nesse gráfico pode concluir-se acerca da tendência do eléctrodo de Ni para se tornar um eléctrodo de $\text{Ni}, \text{NiO}/\text{O}^{2-}$ cujo potencial, após cerca de 30 horas de imersão do Ni em Na_2SO_4 , se aproxima do potencial redox do Na_2SO_4 . Quando se adiciona NaCl o comportamento corrosimétrico do Ni pouco se altera, mas o estabelecimento do eléctrodo de $\text{Ni}, \text{NiO}/\text{O}^{2-}$ parece requerer mais tempo para se firmar.

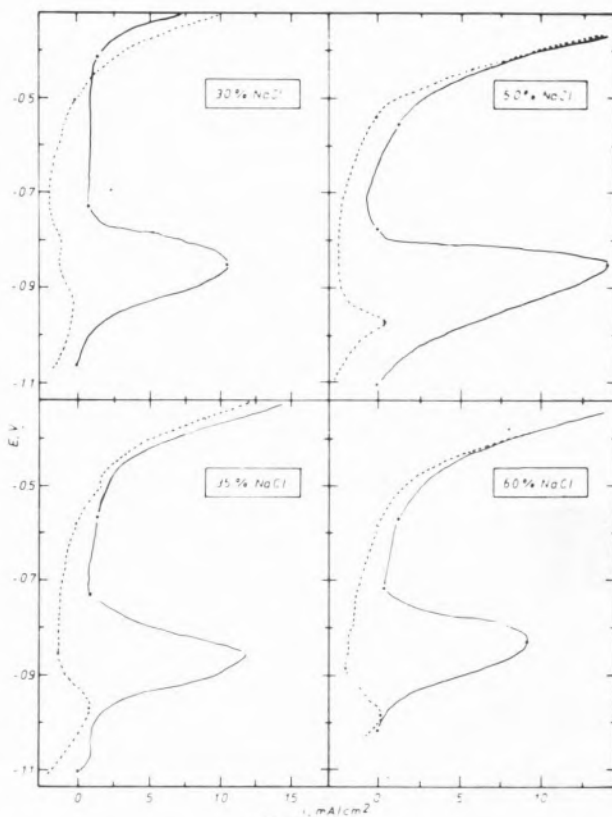


Gráfico 3

Curvas de polarização anódica do níquel em Na_2SO_4 -30%NaCl, Na_2SO_4 -35%NaCl, Na_2SO_4 -50%NaCl e Na_2SO_4 -60%NaCl a 900°C , ao ar

Uma vez que a polarização anódica pode transferir o sistema activo $\text{Ni}/\text{Na}_2\text{SO}_4, \text{NaCl}$ para uma região passiva onde eventualmente se minimiza a sua velocidade de corrosão, decidiu-se estudar a possibilidade de proteger anodicamente o referido sistema. É desse estudo que trata o presente artigo.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

A fim de nos certificarmos sobre a aplicabilidade da protecção anódica ao caso do Ni imerso em misturas fundidas de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ a 900°C , ao ar, começou-se por fazer determinações da variação do peso de amostras de Ni imersas em Na_2SO_4 e Na_2SO_4 -15%NaCl, quer em condições de abandono, quer em condições em que as amostras foram sujeitas à imposição de potenciais correspondentes à gama de potenciais passivos do Ni. Seguidamente, mediram-se e compararam-se as correntes de polarização, obtidas em condições de protecção anódica, com as correntes de autocorrosão, ou correntes de corrosão em condições de abandono,

Tabela 1

Gamas de potencial das zonas passivas e quocientes A_p/i_p para o Ni em misturas de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$

Meio	A_p , mV	A_p/i_p , $\text{mV mA}^{-1} \text{cm}^2$
Na_2SO_4	250	1.000
0.5% NaCl	180	360
1% NaCl	180	720
5% NaCl	150	600
10% NaCl	210	∞
15% NaCl	225	675
20% NaCl	175	350
25% NaCl	160	200
30% NaCl	300	470
35% NaCl	180	260
50% NaCl	230	∞
60% NaCl	150	375
70% NaCl	230	290

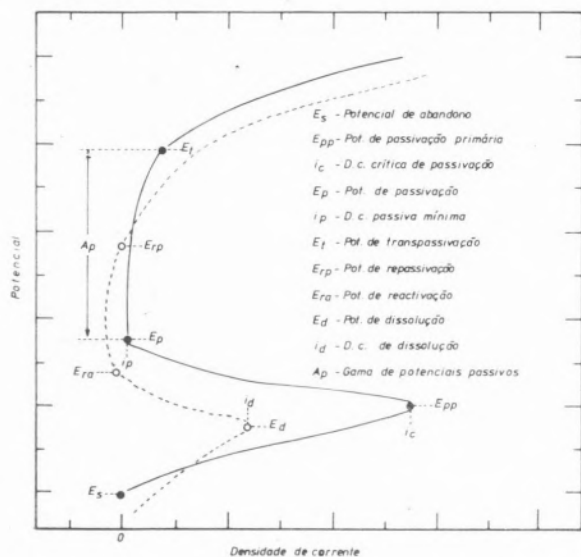
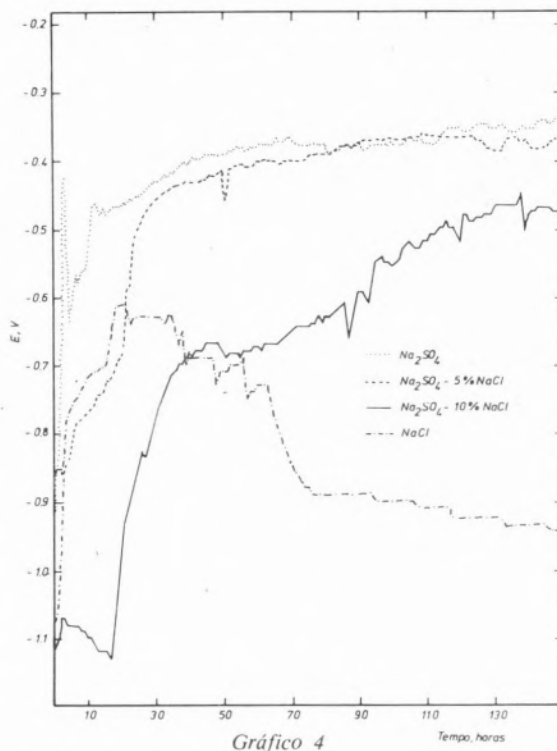


Fig. 1

Representação esquemática da curva de polarização anódica dum metal num meio oxianiónico de sulfatos fundidos

as quais se determinaram assumindo que as porções lineares das curvas $E-\log i$, onde E representa o potencial reaccional dos electrodos de Ni e i a den-



Curvas potencial-tempo do níquel em misturas de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ a 900°C , ao ar

sidade de corrente correspondente, na vizinhança do potencial de abandono seguem o comportamento de Tafel.

A célula usada para os ensaios electroquímicos representa-se esquematicamente na Fig. 2. Os potenciais foram impostos por meio de um potenciostato Amel, modelo 551, e para o traçado das curvas i, t e E, i usou-se um registor Servoscribe xt, modelo RE571.20, e um registor Bryans xy, modelo 26000A4, respectivamente. A f.e.m. dos termopares mediu-se por meio de um potenciómetro Cambridge, tipo 44228. Os testes duraram cerca de dois dias.

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

As variações de peso observadas aquando da imersão de amostras de Ni em Na_2SO_4 e $\text{Na}_2\text{SO}_4 - 15\% \text{NaCl}$, durante 40 horas, quer em condições de abandono, quer nos casos em que as amostras estiveram submetidas a potenciais incluídos na gama de potenciais passivos, foram tão pequenas e tão parecidas que não houve possibilidade de tirar conclusões desses ensaios. Consequentemente, abandonaram-se esses ensaios, passando-se a

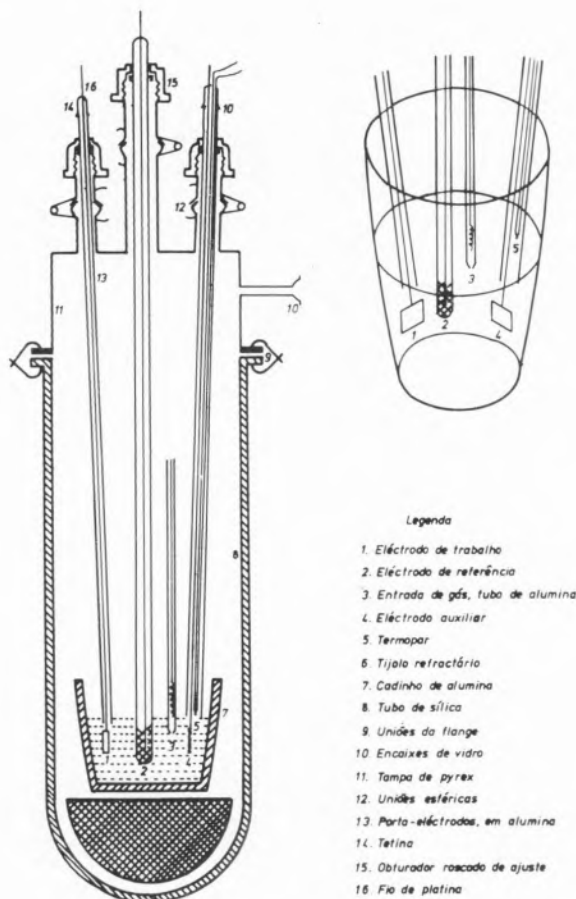


Figura 2
Célula usada a alta temperatura

proceder como indicado acima na parte experimental, de que resultaram os valores representados nos Gráficos 5 e 6.

As curvas do Gráfico 5 mostram-nos como variam as correntes de polarização com o tempo de imersão das amostras, para diferentes potenciais de polarização. Quando as amostras são sujeitas a potenciais cujos valores se situam perfeitamente dentro da zona passiva há um nítido decréscimo da corrente de corrosão, o que patenteia as características protectoras do óxido de NiO que se forma na superfície do metal. Além disso, observam-se correntes catódicas de cerca de $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ após 20-25 horas de imersão, com os electrodos sujeitos a potenciais passivos, o que indica uma deslocação dos potenciais estacionários para valores iguais ou mais nobres que os potenciais impostos (Gráfico 5). Nos estudos corrosimétricos, também se observou que o potencial do electrodo de Ni varia com o tempo, mas essa variação ocorre mais lentamente (Grá-

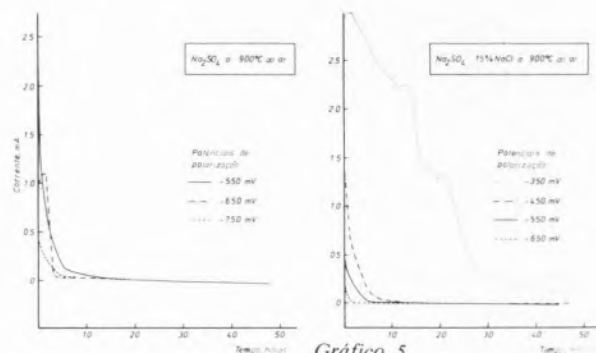


Gráfico 5
Curvas corrente-tempo de imersão aquando da oxidação anódica do níquel

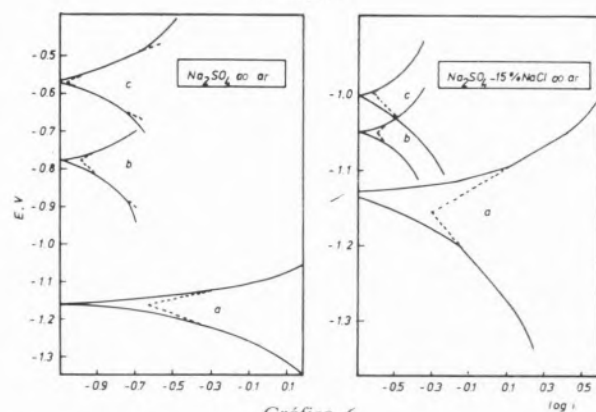


Gráfico 6
Curvas de polarização potenciodinâmicas do Ni em Na_2SO_4 e Na_2SO_4 -15%NaCl a 900°C e a uma velocidade de varrimento de potencial de $1,5\text{V}/\text{h}$. a: imediatamente após a imersão; b: 5h depois da imersão; c: 20h depois da imersão

fico 4). Obviamente, a formação dum óxido passivante (pouco solúvel ou, mais precisamente, que se dissolve muito devagar) é cinética e atomisticamente muito fácil aquando da oxidação anódica a potenciais suficientemente altos, de modo que a corrente que atravessa o electrodo reduz-se rapidamente, mudando mesmo de sinal, e passando, muito provavelmente, a corresponder à corrente residual de electronação da mistura fundida na superfície do electrodo passivado. Se uma amostra de Ni é sujeita a um potencial mais anódico que o potencial de transpassivação (por exemplo, $E = -350\text{mV}$), então, continua a observar-se um decréscimo da corrente de corrosão com o tempo (Gráfico 5), a qual, no entanto, nunca desce a valores abaixo dos valores das correntes de autocorrosão.

No Gráfico 6 representam-se curvas de polarização potenciodinâmicas, registadas no início, após 5 horas e após 20 horas de imersão das amostras de Ni nos electrólitos fundidos. Não foi possível traçar

verdadeiras rectas de Tafel, mas obtiveram-se valores aproximados para a corrente de autocorrosão, como se indica na Tabela 2, em que também se incluem as correntes de corrosão das amostras protegidas anodicamente, valores esses que foram extrapolados do Gráfico 5. Nessa Tabela está bem patente o efeito benéfico da protecção anódica numa região passiva que se estende por cerca de 250 mV, especialmente no caso das amostras imersas na mistura fundida.

Tabela 2

Protecção anódica do Ni em Na_2SO_4 e Na_2SO_4 -15%NaCl a 900°C ao ar

Meio	Condições de corrosão	Potencial passivo vs. Ag^+/Ag , mV	Velocidade de corrosão, mA/cm^2		
			Imersão	5h depois da imersão	20h depois da imersão
Na_2SO_4	Abandono		0.23	0.10	0.08
	Protegido anodicamente	-750	0.4	0.05	0
		-650	1.0	0.03	0
		-550	2.5	0.13	0
Na_2SO_4 - 15% NaCl	Abandono		0.5	0.25	0.24
	Protegido anodicamente	-650	0.2	0	0
		-550	0.5	0.013	0
		-450	1.6	0.13	0
		-350	2.9	2.6	1.3

A falta de porções rectilíneas suficientemente extensas nas curvas de polarização E_i mostra que as correntes de transferência de carga nas interfases Ni/ Na_2SO_4 -NaCl são mascaradas pelas correntes de difusão devidas aos fenómenos de transferência de massa nessas misturas fundidas. Esse facto leva a supôr que a etapa determinante da velocidade de dissolução anódica do níquel nos electrólitos estudados é a difusão de iões Ni^{2+} da interfase metal/sal fundido para o seio do electrólito. Consequentemente, a determinação rigorosa das velocidades de corrosão no caso do sistema em estudo deve fazer-se por meio de métodos não estacionários, como de momento, se está a fazer no nosso Laboratório.

O trabalho acabado de descrever apoia e complementa outros estudos que se têm vindo a realizar acerca do comportamento do Ni em sais oxianiónicos fundidos [3-5].

Recebido 7. Novembro. 1980

AGRADECIMENTOS

Parte deste artigo foi apresentada ao 3.º Encontro Nacional de Química (Comunicação 9B1.2), realizado em Coimbra de 9 a 12 de Abril de 1980.

Este trabalho foi realizado no âmbito do programa de apoio da Divisão de Assuntos Científicos da NATO — Projecto 9-8-02 (SRG/1), entre esta entidade e o autor.

REFERÊNCIAS

- [1] C. A. C. SEQUEIRA e M. G. HOCKING, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 145-160 (1978).
- [2] C. A. C. SEQUEIRA e M. G. HOCKING, *J. Appl. Electrochem.*, **8**, 179-193 (1978).
- [3] J. A. GOEBEL e F. S. PETTIT, *Metallurgical Transactions*, **1**, 1943-1954 (1970).
- [4] C. A. C. SEQUEIRA, Tese de Ph.D., Univ. de Londres (1974).
- [5] R. F. REISING, «International Symposium on Metal-Slag-Gas Reactions and Processes», 747-761, eds. Z. A. Foroulis e W. W. Smeltzer, The Electrochemical Society, New Jersey (1975).

ABSTRACT

Anodic protection of nickel in Na_2SO_4 - NaCl Melts.

Anodic polarization curves and free exposure tests for Ni in Na_2SO_4 -NaCl melts in air indicate that its protection from high-temperature corrosion can be afforded by anodic polarization. In this paper, the feasibility of using anodic protection to reduce Ni attack by molten Na_2SO_4 /NaCl mixtures was confirmed by measurement of corrosion rates under free exposure and under impressed current.

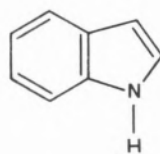


THE DIPOLE MOMENTS AND THE PARTIAL MOLAR VOLUMES OF INDOLE, INDENE AND INDAN IN CYCLOHEXANE SOLUTIONS

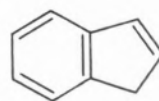
J. J. MOURA RAMOS
Centro de Química-Física Molecular
Complexo Interdisciplinar
Instituto Superior Técnico
1000 Lisboa — Portugal

Dipole moment measurements have increased their importance for the study of different kinds of physico-chemical problems [1]: determination of molecular structures, study of conformational equilibrium in chain polymers and other non-rigid molecules, study of the intermolecular interactions in liquid solutions, etc.

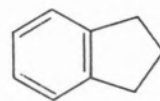
In the course of an investigation of the excited state dipole moment of indole [2, 3] we measured the electric dipole moments of indole I and two homomorph molecules: the indene II and the indan III.



I



II



III

For indole molecule we used GUGGENHEIM-SMITH [4, 5] and HALVERSTADT-KUMLER [6, 7] equations in order to estimate the dipole moment in dilute cyclohexane solution. The experimental results are presented in Table 1 where x_2 and w_2 are respectively the mole and weight fractions of the solute indole and ϵ_{12} , n_{12} and d_{12} are the permittivities, refractive indexes and densities of the solution at 25°C.

Table 1

Permittivities, refractive indexes and densities of solutions of indole in cyclohexane

x_2	w_2	ϵ_{12}	n_{12}	d_{12}
0.01000	0.01382	2.0559	1.4223	0.77596
0.00250	0.00348	2.0248	1.4209	0.77479
0.00050	0.00069	2.0159	1.4206	0.77407
0.00025	0.00035	2.0146	1.4205	0.77395
0.00015	0.00021	2.0144	1.4204	0.77392
0.00010	0.00014	2.0140	1.4204	0.77391
0.00003	0.00004	2.0138	1.4204	0.77388

From these results we obtain $\bar{V}_2 = 120 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for the partial molar volume of indole at infinite dilution in cyclohexane (at 25°C), and $n_2^2 = 2,4759$ on the basis of the additivity of molar refraction. The indole dipole moment is $1.92 \pm 0.04 \text{ D}$ from Guggenheim-Smith equation and $1.94 \pm 0.04 \text{ D}$ from

Halverstadt-Kumler equation. These experimental values may be compared with 2.05 D [8] and 2.08 D [9] obtained in benzene solution, with 2.0 D and 2.1 D [10] obtained respectively in cyclohexane and *p*-xylene solutions, and with 1.83 D [9] calculated by the CNDO/2 method and 2.18 [11] calculated by the Pariser-Parr-Pople method.

For the estimation of the dipole moments of the indene and indan molecules we used a method of extrapolation based on the Onsager-Kirkwood-Frolich Theory [12]. The experimental values of refractive index we obtain for indene ($n_D = 1.5675$) and for indan ($n_D = 1.5332$) at 25°C lead us to estimate the permittivity at infinite frequency, $\epsilon_\infty = 1.05 n_D^2$, [13] for these two molecules. The experimental values of the static permittivity of the studied solutions are reported in Tables 2 and 3 as a function of the volume fraction (ϕ) of the solute.

Table 2

Static permittivities of solutions of indene in cyclohexane at 25°C

ϕ_2	ϵ_{12}
0.01496	2.0330
0.02992	2.0479
0.05984	2.0821
0.08976	2.1160
0.14960	2.1849
0.19879	2.2400
0.29919	2.3600

Table 3

Static permittivities of solutions of indan in cyclohexane at 25°C

ϕ_2	ϵ_{12}
0.01471	2.0238
0.02942	2.0338
0.05885	2.0533
0.08827	2.0737
0.14712	2.1141
0.18805	2.1422
0.29424	2.2178

The obtained dipole moments are 0.80 ± 0.02 D for indene and 0.49 ± 0.02 D for indan. The value for indene compare very well with the one reported by RAO [14] for CCl_4 , CS_2 and cyclohexane solutions (0.85 D) but it is somewhat different from the other values (0.67 and 0.44 D) reported in the literature [15]. The value for indan compare well with the ones reported in literature for cyclohexane solution [16] (0.55 D) and for benzene solution [17] (0.53 D). We have also obtained the values of partial molar volumes (\bar{V}_2^∞) of indene and indan at infinite dilution in cyclohexane solutions. In Tables 4 and 5 we report the results of density measurements for the studied solutions as a function of the molar fraction (x) of the solute.

Table 4

Densities of solutions of indene in cyclohexane at 25°C

x_2	d_{12}
0.2825	0.8334
0.1862	0.8117
0.1394	0.8027
0.0553	0.7826
0.0000	0.7739

Table 5

Densities of solutions of indan in cyclohexane at 25°C

x_2	d_{12}
0.2677	0.8243
0.1688	0.8056
0.1313	0.7992
0.0782	0.7885
0.0519	0.7830
0.0000	0.7739

From these results we obtained $\bar{V}_2^\infty = 121 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for indene and $\bar{V}_2^\infty = 126 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ for indan, values which are similar to that obtained for indole. Indene and indan may thus be considered as good homomorphs of the indole molecule.

EXPERIMENTAL

Permittivity measurements have been performed in a dipolemeter type DMO1 of the Wissenschaftlich-Technische Werkstätten, G.m.b.H., Weilheim, with a measuring cell of the type DFL 1.

Refractive index measurement have been performed in a B-S dipping Refractometer from Bellingham & Stanley.

Density measurements have been performed in a digital densitometer model BMA 02 D from Anton Paark K. G., Austria.

All these measurements have been performed at $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$.

Indole, indene and indan were BDH commercial reagents. Indole has been previously sublimated under reduced pressure. Indene and indan were previously distilled under nitrogen atmosphere and reduced pressure and the purity was confirmed by refractive index measurements.

Cyclohexane was a Merck UVASOL reagent and has been dried over molecular sieves.

Received 7. May. 1980

REFERENCES

- [1] G. J. MOODY, J. D. R. THOMAS, «Dipole Moments in Inorganic Chemistry», Edward Arnold, London, 1971.
- [2] J. J. MOURA RAMOS, M. L. STIEN, J. REISSE, *Recueil, J. Royal Neth. Chem. Soc.* **98**, 338 (1979).

- [3] J. J. MOURA RAMOS, M. L. STIEN, J. REISSE, to be published.
- [4] J. W. SMITH, *Trans-Faraday Soc.* **46**, 394 (1950).
- [5] H. B. THOMPSON, *J. Chem. Ed.* **43**, 66 (1966).
- [6] I. F. HALVERSTADT, W. D. KUMLER, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 2988 (1942).
- [7] W. J. TAYLOR, *J. Phys. Chem.* **79**, 1817 (1975).
- [8] a) E. G. COWLEY, J. R. PARTINGTON, *J. Chem. Soc.* 47 (1936).
b) A. E. LUTSKII, B. P. KONDRATENKO, V. A. GRANZHAN, E. M. OBUKHOVA, *J. Struct. Chem.* **8**, 426 (1967).
- [9] H. WEILER-FEILCHENFELD, A. PULLMAN, H. BERTHOD, C. GIESSNER-PRETTRE, *J. Mol. Struct.* **6**, 297 (1970).
- [10] S. W. TUCKER, S. WALKER, *Trans. Faraday Soc.* **62**, 2690 (1966).
- [11] M. SUN, P-L, SONG, *Photochem. Photobiol.* **25**, 3 (1977).
- [12] R. FINSY, R. VAN LOON, *J. Phys. Chem.* **80**, 2783 (1976).
- [13] C. J. F. BOTTCHER, «Theory of Electric Polarization», 2nd. edition, Elsevier, Amsterdam (1937), pg. 180.
- [14] D. V. G. L. N. RAO, *Current Sci. (India)* **23**, 236 (1955); **24**, 407 (1955).
- [15] A. L. MC CLELLAN, «Tables of Experimental Dipole Moments», vol. 1, H. W. Freeman, San Francisco (1963); vol. 2, Rahara Enterprises (1974).
- [16] J. CROSSLEY, W. F. HASSEL, S. WALKER, *J. Chem. Phys.* **48**, 1261 (1968).
- [17] N. V. SIDGWICK, H. D. SPRINGALL, *J. Chem. Soc.* 1532 (1936).

ABSTRACT

Static permittivities, refractive indexes and densities have been measured for dilute solutions of indole, indene and indano in cyclohexane solvent at 25°C. Dipole moments and partial molar volumes at solute infinite dilution have been obtained from experimental results.

RESUMO

Momentos dipolares e volumes parciais molares de indol, indeno e indano dissolvidos em ciclohexano.

Mediram-se as constantes dielétricas, os índices de refração e as densidades de soluções diluídas de indol, indeno e indano em ciclohexano a 25°C. A partir destes resultados experimentais obtiveram-se os momentos dipolares e os volumes parciais molares a diluição infinita dos solutos considerados em ciclohexano.



APLICAÇÃO DA ESPECTROMETRIA DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X NA VERIFICAÇÃO DA AUTENTICIDADE DUMA TAÇA DE PRATA ⁽¹⁾

J.M.P. CABRAL*
M.F.D. ARAÚJO
M.A. GOUVEIA

Laboratório Nacional de Engenharia
e Tecnologia Industrial
Departamento de Química
2685 Sacavém, Portugal

INTRODUÇÃO

A verificação da autenticidade de peças valiosas de ourivesaria em Portugal tem-se limitado, até agora, ao exame visual das marcas dos ourives por peritos especializados. Este exame, porém, poderá deixar por vezes algumas dúvidas, em particular nos casos em que se trata eventualmente de falsificações muito bem feitas. Por outro lado, ele não pode obviamente realizar-se em espécimes que não foram marcados, muitos dos quais não deixam apesar disso de possuir valor apreciável.

Daí o interesse do uso, na referida verificação, de métodos de análise química não-destrutivos, ou de métodos que não exijam uma recolha de amostras grandes susceptível de danificar e, conseqüentemente, desvalorizar os objectos em causa. A aplicação de qualquer destes métodos visa fundamentalmente a análise de elementos presentes nos materiais constituintes das peças em percentagens pequenas ou muitíssimo pequenas (oligoelementos), dado que os teores de alguns destes elementos nesses materiais variam em geral com a origem dos materiais e com a época em que foram produzidos. No caso da prata, por exemplo, um elemento que se tem mostrado muito útil como indicador da sua origem e que, por isso, tem servido de base à detecção de falsificações é o ouro [3].

Neste trabalho relata-se a aplicação dum método não-destrutivo — a espectrometria de fluorescência de raios X — na verificação da autenticidade duma taça grande de gomos com asas, de prata, com marca de ourives que à primeira vista aparenta ser de João Coelho Sampaio, notável ourives do Porto do século XVIII, recentemente vendida no mercado de Lisboa como provindo da sua oficina, mas em relação à qual surgiu posteriormente a suspeita de que não fosse autêntica, sobretudo depois do exame visual efectuado pelo perito de marcas Eng. Fernando Moitinho de Almeida, que considerou como falsa tanto a marca do referido ourives como a do «contraste» municipal do Porto, Domingos de Sousa Coelho, que também figura na peça em referência.

O trabalho consistiu, essencialmente, em comparar os teores de dois oligoelementos (ouro e chumbo) determinados na análise desta taça com os deter-

(1) Resultados apresentados na 2.^a Conferência Nacional de Física da Sociedade Portuguesa de Física (Porto, Abril 1980).

minados em análises duma bacia de barba com a marca de João Coelho Sampaio, sobre cuja autenticidade não havia qualquer dúvida, de duas salvas de ourives desconhecidos mas com características de manufactura próprias do século XVIII, de uma tembladeira igualmente sem marca atribuível à mesma época e, ainda, de uma salva recentemente fabricada. Consistiu, além disso, em determinar as percentagens de prata e cobre para a taça de autenticidade duvidosa, bem como para a salva recentemente fabricada.

CARACTERÍSTICAS EXPERIMENTAIS

PEÇAS ANALISADAS. A bacia de barba com a marca do ourives João Coelho Sampaio era da colecção do Sr. José Ramos da Silva. As salvas e a tembladeira, atribuíveis ao século XVIII, assim como a salva recentemente fabricada, eram da colecção do Eng. Amaro Martins.

ESPECTRÓMETRO E MEDIÇÕES. As análises foram efectuadas usando um espectrómetro dispersivo de energias, cujas características foram já indicadas numa publicação anterior [1]. Há que notar, porém, que no presente trabalho em vez de um único detector se utilizaram dois: o detector de Ge(Li) para baixas energias, referido nessa publicação, o qual foi empregado para determinar os teores de ouro e chumbo; e um detector de Si(Li) de modelo 7013-10180, da Ortec, para determinar as percentagens de prata e cobre. Há que assinalar, além disso, que neste trabalho a excitação foi feita recorrendo a três fontes radioactivas anulares, cuja aplicação dependeu do elemento que se procurava dosear: uma de ^{57}Co para o ouro e chumbo, uma de ^{241}Am para a prata, e uma de ^{109}Cd para o cobre. O dispositivo adaptado ao detector, que engloba a fonte de excitação, os filtros de raios X e o porta-amostras, foi o mesmo que o indicado na citada publicação.

Nas determinações dos teores de ouro e chumbo, devido ao facto de a bacia de barba não ter como as outras peças nenhuma superfície plana, as medições foram realizadas retirando os discos colimadores do porta-amostras. Quer dizer, os espécimes foram colocados directamente sobre o anel superior daquele dispositivo, conforme se mostra na fig.1. Este procedimento levou, conseqüentemente, a que a geometria de contagem nas medições respeitantes



Fig. 1

Vista do detector de raios X com o dispositivo de excitação, sobre o qual está colocada a taça de prata em posição de ser analisada

a essa bacia não fosse igual à fixada nas medições relativas às restantes peças. Todavia, o inconveniente foi minimizado fazendo para elas duas medições, uma da sua superfície exterior colocando as peças em posição direita (ver a fig.1) e outra da sua superfície interior colocando-as em posição invertida.

Nas determinações das percentagens de prata e cobre, que só foram feitas para a salva recentemente fabricada e para a taça de autenticidade duvidosa, as medições foram realizadas sem retirar os discos colimadores do porta-amostras, em pequenas áreas do fundo destas peças um pouco maiores que a da abertura dos colimadores ($0,8\text{ cm}^2$), áreas essas que foram previamente limpas usando uma lixa de carboneto de silício com a granulometria de $20\text{ }\mu\text{m}$.

PADRÕES DE CALIBRAÇÃO. Em virtude de não possuímos padrões apropriados para determinar quantidades muito pequenas de ouro e chumbo em ligas de prata e cobre, os resultados que se mostram adiante, respeitantes a estes elementos, foram expressos tomando como referência a liga da salva recentemente fabricada, ou seja, representam os teores desses elementos nos materiais das peças em relação aos teores dos mesmos elementos no material desta salva.

Nas determinações das percentagens de prata e cobre utilizaram-se ligas padrões de prata-cobre

preparadas no Departamento de Metalurgia do Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial.

ANÁLISE DE ESPECTROS. Todos os espectros de raios X foram analisados num computador PDP 15, usando os programas já referidos na mencionada publicação.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

No Quadro 1 apresentam-se os resultados obtidos nas determinações dos teores de ouro e chumbo para as diferentes peças analisadas. Os símbolos (e), (i), (inf) e (sup), colocados logo a seguir às designações desses espécimes, referem-se, respectivamente, à superfície exterior, à superfície interior, à superfície inferior e à superfície superior do fundo. Na primeira coluna foram incluídos os valores das áreas do pico $K\alpha_1$ do ouro, expressas em impulsos por minuto (ipm); na terceira os valores das áreas do pico $K\alpha_1$ do chumbo, expressas do mesmo modo; na segunda e na quarta colunas mostram-se os

desvios padrões relativos, correspondentes a esses valores, devidos à estatística de contagem; nas duas últimas indicam-se os teores daqueles elementos, expressos tomando como termo de comparação os teores dos mesmos elementos na salva recentemente fabricada.

É de notar que tanto para esta salva como para a taça de autenticidade duvidosa a área do pico $K\alpha_1$ do ouro era muito pequena, tão pequena que nalgumas das medições efectuadas nem sequer foi possível determiná-la. Por isso, no Quadro 1, para essas medições, em vez dum valor numérico incluiu-se o símbolo «n.d.» que significa «não determinada».

Na fig.2 apresentam-se os mesmos resultados que os apresentados nas duas últimas colunas do Quadro 1, mas numa maneira mais sugestiva, ordenando as peças no espaço bidimensional definido pelos teores de ouro (representado em abcissas) e de chumbo (representado em ordenadas). Como para cada espécime se fizeram duas medições, uma da superfície interior (ou superior) do fundo e outra da sua

Quadro 1
Resultados das medições dos teores de ouro e chumbo

Peças	Área de $AuK\alpha_1$		Área de $PbK\alpha_1$		Teor de ouro	Teor de chumbo
	(ipm)	s (%)	(ipm)	s (%)		
Salva recentemente fabricada (i)	80	17,9	636	4,4	1,0	1,0
(e)	n.d.		687	3,8	n.d.	1,1
Taça de autenticidade duvidosa (i)	122	20,6	765	3,9	1,5	1,2
(e)	n.d.		1099	3,7	n.d.	1,7
(i)	n.d.		1141	3,7	n.d.	1,8
(e)	n.d.		888	2,4	n.d.	1,4
Bacia de barba com a marca de J.C.S. (i)	1346	2,0	2993	2,2	16,9	4,7
(e)	1511	2,7	3419	1,6	18,9	5,4
Grande salva atribuível ao Séc. XVIII (inf)	1236	2,0	2107	2,4	15,5	3,3
(sup)	1280	2,7	2471	1,5	16,0	3,9
Pequena salva atribuível ao Séc. XVIII (inf)	632	6,1	1250	2,5	7,9	2,0
(sup)	625	6,8	1420	2,2	7,8	2,2
Tembladeira atribuível ao Séc. XVIII (i)	461	3,8	3089	1,7	5,8	4,9
(e)	450	3,9	2799	1,6	5,6	4,4

(e) superfície exterior; (i) superfície interior; (inf) superfície inferior; (sup) superfície superior.

Os resultados em duplicado apresentados para a taça de autenticidade duvidosa correspondem a medições efectuadas em áreas diferentes.

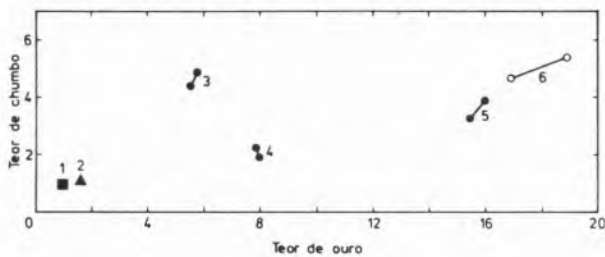


Fig. 2

Ordenação das peças de prata analisadas, de acordo com os teores de ouro e chumbo determinados para elas: 1 — salva recentemente fabricada; 2 — taça de autenticidade duvidosa; 3 — tembladeira atribuível ao séc. XVIII; 4 — pequena salva atribuível ao séc. XVIII; 5 — grande salva atribuível ao séc. XVIII; 6 — bacia de barba com a marca de ourives João Coelho Sampaio

superfície exterior (ou inferior), cada peça fica representada nesse espaço por um segmento de recta definido pelos pontos correspondentes aos resultados das duas medições. Exceptuam-se a salva recentemente fabricada e a taça de autenticidade duvidosa, as quais estão representadas por um único ponto, visto que para qualquer delas só foi possível obter um único valor do teor de ouro, em consequência do seu baixo teor neste elemento. Repare-se que o segmento de recta representativo da bacia de barba com a marca do ourives João Coelho Sampaio é maior que os representativos das restantes peças. Isso deve-se ao facto, já apontado, de essa bacia não ter como as outras peças fundo plano, mas sim forma de concha, o que levou a que a geometria de contagem nas medições efectuadas para ela fosse um pouco diferente da fixada nas restantes medições. Na verdade, quando a bacia foi colocada no dispositivo que se adapta à cabeça do detector em posição direita, a sua superfície exterior ficou um pouco mais próxima do cristal de Ge(Li) do que a superfície exterior (ou inferior) das outras peças; quando foi colocada em posição invertida, a sua superfície interior ficou um pouco mais afastada do referido cristal do que a superfície interior (ou superior) das outras peças.

É importante salientar que, mesmo em condições de geometria de contagem mais desfavoráveis, quando a bacia com a marca de João Coelho Sampaio foi colocada no espectrómetro em posição invertida, os teores de ouro e chumbo determinados para ela foram muito maiores (respectivamente cerca de dezassete e cinco vezes maiores) que os determinados para a salva recentemente fabricada, en-

quanto que os determinados para a taça de autenticidade duvidosa foram muito semelhantes aos determinados para essa salva. Importa realçar, além disso, que os teores desses elementos medidos para as peças sem marcas atribuíveis ao século XVIII foram também superiores aos medidos para a salva recentemente fabricada e, portanto, diferentes dos medidos para a taça de autenticidade duvidosa. Estas características estão claramente evidenciadas na fig.2, que sugere ainda a existência de três grupos distintos de peças: um constituído pela bacia de barba com a marca de João Coelho Sampaio e pela grande salva sem marca mas atribuível ao século XVIII a qual, por isso, se admite que possa provir da oficina desse ourives; um segundo constituído pela tembladeira e pela pequena salva, sem marcas, atribuíveis igualmente a esse século, as quais provavelmente serão provenientes doutra oficina; e um terceiro constituído pela salva recentemente fabricada e pela taça de autenticidade duvidosa.

No Quadro 2 apresentam-se os resultados obtidos nas determinações das percentagens de prata e cobre para estas duas últimas peças, depois de se limparem as áreas analisadas com uma lixa a fim de eliminar possíveis erros derivados do efeito de enriquecimento em prata à superfície, o qual se verifica

Quadro 2
Resultados das medições das percentagens de prata e cobre

Peça		Prata		Cobre	
		(%)	(%)	(%)	(%)
Salva recentemente fabricada	(e)	92	1,4	8	1,1
	(e)	91	1,6	9	0,7
Taça de autenticidade duvidosa	(e)	91	1,5	9	0,6
	(e)	92	1,6	8	0,7
	(i)	91	1,5	9	0,9

no decurso do tempo sobretudo quando as peças ficam expostas em ambientes favoráveis à corrosão [2]. Tal como no Quadro 1, os símbolos (e) e (i) colocados logo a seguir às designações desses espécimes referem-se, respectivamente, à superfície exterior e interior do fundo. Na primeira coluna foram incluídos os valores das percentagens de prata; na terceira, os valores das percentagens de cobre; na segunda e na quarta colunas indicam-se os desvios padrões relativos, correspondentes a esses valores, devidos à estatística de contagem. Estes

resultados mostram que o toque da prata usada na fabricação destas duas peças é de 0,916.

É legítimo concluir-se, por conseguinte, com base nos resultados obtidos no presente trabalho, que a taça de autenticidade duvidosa foi também fabricada recentemente. Esta conclusão vem pois confirmar o parecer enunciado pelo referido perito de marcas de que essa taça era uma falsificação.

Recebido 23. Outubro. 1980.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Senhor Dr. Vasco Pereira Coutinho a gentileza de anuir à publicação destes resultados. Agradecem igualmente a amabilidade e confiança dos colecionadores Senhores José Ramos da Silva e Eng. Amaro Martins, que nos permitiram analisar as suas pratas. Agradecem, por fim, ao Senhor Eng. Fernando Moitinho de Almeida o obséquio de nos ter apontado algumas incorrecções contidas no original.

BIBLIOGRAFIA

- [1] J.M.P. CABRAL, A. POSSOLO, M.G. MARQUES, *Archaeometry* **21**, 219-231(1979).
- [2] J. CONDAMIN, M. PICON, Changes suffered by coins in the course of time and the influence of these on the results of different methods of analysis. Em «Methods of Chemical and Metallurgical Investigation of Ancient Coinage» (eds. E. T. Hall & D. M. Metcalf), Royal Numismatic Society, London, pp. 49-66, 1972.
- [3] S.J. FLEMING, «Authenticity in Art: The Scientific Detection of Forgery», The Institute of Physics, London + Bristol, 164 pp., 1975.

RESUMO

Fez-se a análise não-destrutiva, por espectrometria de fluorescência de raios X, duma taça de prata com a marca do ourives João Coelho Sampaio, a fim de obter informações sobre a sua composição que permitam verificar a sua autenticidade. Analisaram-se também algumas peças de prata do século XVIII, bem como uma salva recentemente fabricada, para efeitos de comparação.

ABSTRACT

X-ray fluorescence analysis in the authentication of a silver bowl.
The non-destructive analysis by X-ray fluorescence spectrometry of a silver two-handled bowl, having the mark of the eighteenth century goldsmith João Coelho Sampaio, is described in order to provide information on which its authenticity may be judged. Analysis of a group of eighteenth century Portuguese silver artefacts for comparison purposes is included.



A NEW APPROACH TO THE CALCULATION OF SHIELDING CONSTANTS

ANSELMO M. ELIAS
Laboratório de Química
Faculdade de Ciências de Lisboa
1294 Lisboa Codex

It has been found to be extremely useful the calculation of the atomic shielding constants to evaluate the value of several physical parameters related with the atomic and molecular structure and energy.

The first set of shielding constants was presented by PAULING [1]. Generalizing the method proposed by ZENER [2] for lithium and fluorine, Slater [3] derived a set of rules which makes simpler and more general the calculation of the shielding constants. More recently, CLEMENTI and RAIMONDI [4] have obtained effective nuclear charges, Z^* , from self-consistent field wave functions for atoms, from hydrogen to krypton, and have generalized these into a set of equations for calculating the shielding of any electron.

In this note it is our purpose to simplify the computation of atomic shielding constants introducing some changes in Slater rules to make them consistent with the SCF results.

To fill the electronic levels in polyelectronic atoms the following order, $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s \dots$ is found to be extremely useful. In fact, it is remarkably accurate to the placement of the outer most or valence electrons for all elements. However, it does not correspond to the energetic sequence of levels for any single element. For instance, the valence electron in potassium is found in the $4s$ orbital, but for heavier atoms or ions the level $4s$ can be higher in energy than $3d$. In these circumstances the ordering presented before, refers to the valence shell of an atom, but is not necessarily accurate elsewhere.

In general, considering the orbitals with $n = 3$, the d orbitals are «smaller» since the most probable radius decreases in the order $3s > 3p > 3d$. The existence of one node and an intranodal maximum for the $3p$ orbital in the radial distribution function and also the existence of two nodes and two intranodal maxima in the $3s$ orbital, makes the d -orbital more affected by the nucleus. Inherently, the energies of these orbitals lie $3d > 3p > 3s$.

On the other side, concerning the ionization of an atom, the Koopman's theorem seems adequate to describe the energy of the highest orbital filled in the ground state. Since the SCF calculations indicate that $4s$ level lies above $3d$ level, it would be expected that this one fills first. The reason for the $4s$ level fills first results of the relative importance of the single energy of the electron entering the $4s$

orbital and the total energy of the atom. Also, we cannot simply say that 4s electrons ionize before 3d electrons, because the 4s orbital is highest in energy, but we must inspect the total energy. In fact, when all the energies are summed and all the electron repulsions summed, it is found that the [Ar] 4s¹ configuration is lower in energy than the [Ar] 3d¹ configuration.

The utilization of an iterative method of computation taking into account the facts stated above, leads to the following set of rules:

1 — For determining S, the shielding constant, the electrons are divided in the following groups: (1s)²; (2s,2p)⁸; (3s,3p)⁸; (4s)²; (3d)¹⁰; (4p)⁶;...

2 — To calculate the shielding constant of any electron belonging to any group, all the electrons belonging to groups which lie to the right have no contribution.

3 — All the other electrons in the group shield the electron to an extent of 0.31 for (1s) group, 0.35 for (ns,np) group with n=2 or 3, 0.15 for (4s) group, 0.23 for (3d) group and 0.27 for 4p group.

4 — For electrons (ns,np) with n=2 or 3 all electrons in the level immediately below shield to an extent of 0.86. All the electrons in the level below this one shield 0.88 each. For 4s electrons all the electrons in inner groups shield 0.85. For 3d electrons this shielding is 0.77 and for 4p is 0.83. Table 1 was constructed for valence shell electrons of elements from He up to Kr using these rules and the former Slater rules to evaluate the values of shielding constants. Values of the effective nuclear charges are calculated from the previous shielding constants S, using $Z^* = Z - S$, where Z is the atomic number of the element. Values from SCF are also shown [5]. No values are presented for elements of principal quantum number equal or larger than 5, since there is no comparative values derived from SCF, due to the difficulty inherent to these calculations.

Comparing the shielding constants derived from Slater rules and those proposed in this note, a close agreement is found up to calcium, after which some discrepancies are apparent. Considering the values of Z*, an excellent agreement is found between the values derived from SCF and those calculated by the proposed rules. The agreement between these two sets of values and Z*(Slater) is not good. The differences between Z*(SCF) and Z*(calc.) are

Table 1

Elem.	S (calc.)	S (Slater)	Z* (calc.)	Z* (SCF)	Z* (Slater)
He	0.31	0.30	1.69	1.69	1.70
Li	1.72	1.70	1.28	1.28	1.30
Be	2.07	2.05	1.93	1.91	1.95
B	2.42	2.40	2.58	2.41	2.60
C	2.77	2.75	3.23	3.14	3.25
N	3.12	3.10	3.88	3.83	3.90
O	3.47	3.45	4.53	4.45	4.55
F	3.82	3.80	5.18	5.10	5.20
Ne	4.17	4.15	5.83	5.76	5.85
Na	8.64	8.80	2.36	2.51	2.20
Mg	8.99	9.15	3.01	3.31	2.85
Al	9.34	9.50	3.66	4.07	3.50
Si	9.69	9.85	4.31	4.29	4.15
P	10.04	10.20	4.96	4.89	4.80
S	10.39	10.55	5.61	5.48	5.45
Cl	10.74	10.90	6.26	6.12	6.10
Ar	11.09	11.25	6.91	6.76	6.75
K	15.30	16.80	3.70	3.49	2.20
Ca	15.45	17.15	4.55	4.40	2.85
Sc(4s)	16.30	18.00	4.70	4.63	3.00
» (3d)	13.86	18.00	7.14	7.12	3.00
Ti(4s)	17.15	18.85	4.85	4.82	3.15
» (3d)	14.09	18.35	7.91	8.14	3.65
V(4s)	18.00	19.70	5.00	4.98	3.30
» (3d)	14.32	18.70	8.68	8.98	4.30
Cr(4s)	19.55	20.55	4.45	5.13	3.45
» (3d)	14.76	19.05	9.22	9.76	4.95
Mn(4s)	19.70	21.40	5.30	5.28	3.60
» (3d)	14.78	19.40	10.22	10.53	5.60
Fe(4s)	20.55	22.25	5.45	5.43	3.75
» (3d)	15.01	19.75	10.99	11.18	6.25
Co(4s)	21.40	23.10	5.60	5.58	3.90
» (3d)	15.24	20.10	11.76	11.85	6.90
Ni(4s)	22.25	23.95	5.75	5.71	4.05
» (3d)	15.47	20.45	12.53	12.53	7.55
Cu(4s)	23.80	24.70	5.20	5.86	4.20
» (3d)	15.93	20.80	13.07	13.20	8.20
Zn(4s)	23.95	25.65	6.05	5.97	4.35
» (3d)	15.93	21.15	14.07	13.88	8.85
Ga	24.90	26.00	6.10	6.22	5.00
Ge	25.17	26.35	6.83	6.78	5.65
As	25.44	26.70	7.56	7.45	6.30
Se	25.71	27.05	8.29	8.29	6.95
Br	25.98	27.40	9.02	9.03	7.60
Kr	26.25	27.75	9.75	9.77	8.25

(Values of Z* (SCF) were taken from ref. [5])

always less than 5%, except for Cu and Cr, where the effects of half-filled and full-filled shells, respectively, are present.

This set of rules, in spite of neglecting penetration effects, improves the calculation of effective

nuclear charges with respect to Slater rules without the use of long computations of SCF. These rules also simplifies further calculations of atomic and molecular sizes and energies.

Received 29. December. 1980

ACKNOWLEDGEMENTS

I am thankful to Dr. A. Rahman from Argonne National Laboratory Argonne, Ill., for helpful discussions.

REFERENCES

- [1] L. PAULING, *Proc. Roy. Soc.*, **A114**, 181 (1927).
- [2] C. ZENER, *Phys. Rev.*, **36**, 51 (1930).
- [3] J. C. SLATER, *Phys. Rev.*, **36**, 57 (1930).
- [4] E. CLEMENTI, D. L. RAIMONDI, *J. Chem. Phys.*, **38**, 2686 (1963).
- [5] J. E. HUHEEY, «Inorganic Chemistry, Principles of Structure and Reactivity», Harper & Row Publishers, 1978.
- [6] In ref. [4] and in this work, n^* parameter defined by Slater (ref. [3]) is substituted by n (principal quantum number) in energetic and size calculations.

ABSTRACT

A new set of rules concerning shielding constants was derived by an iterative method considering previous Pauling and Slater works and also SCF calculations.

RESUMO

Uma nova formulação para o cálculo de constantes de blindagem. Apresenta-se um novo conjunto de regras para cálculo das constantes de blindagem. Foi utilizado um método iterativo tendo em conta os trabalhos de Pauling e Slater e também cálculos de SCF.

