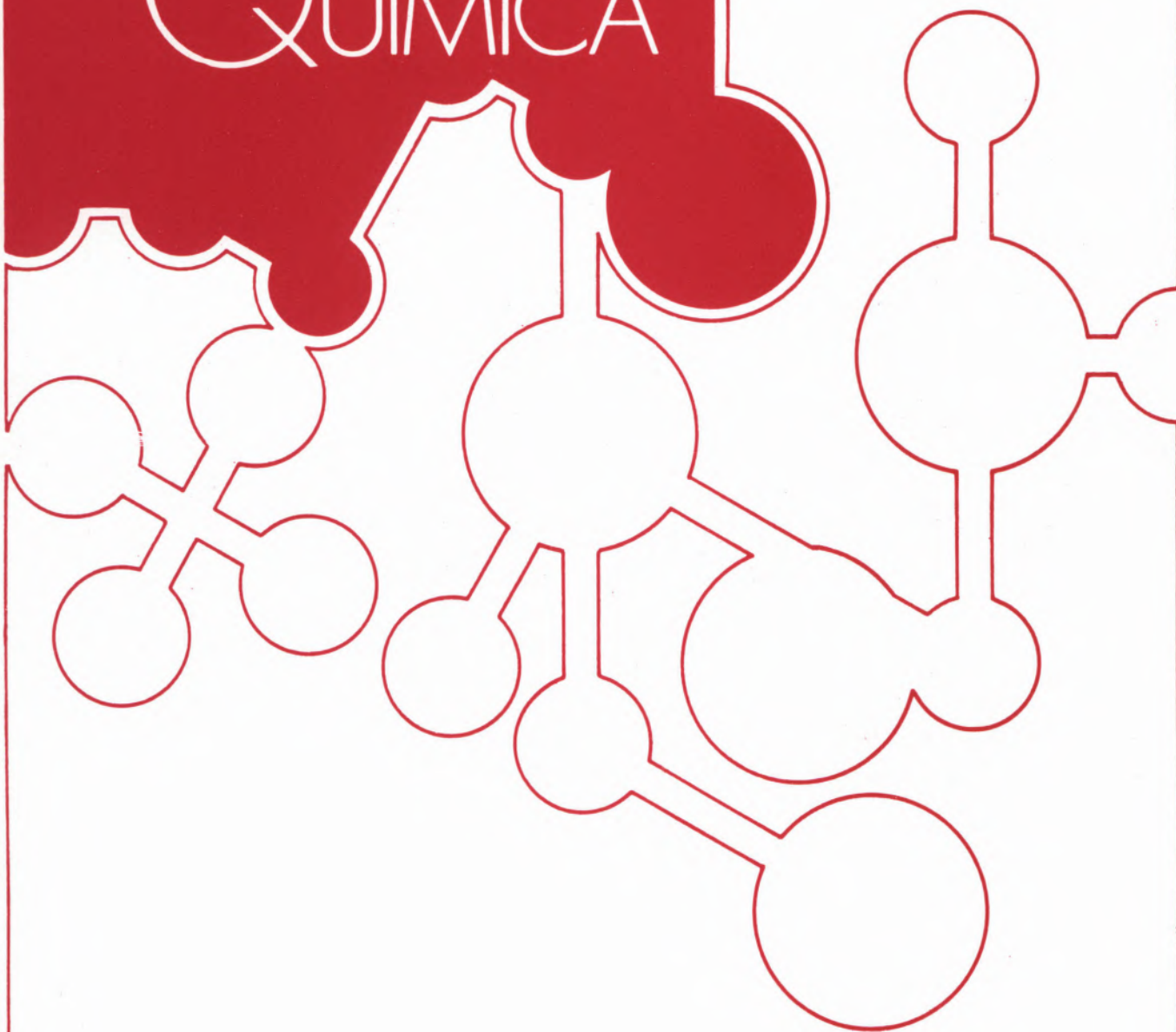
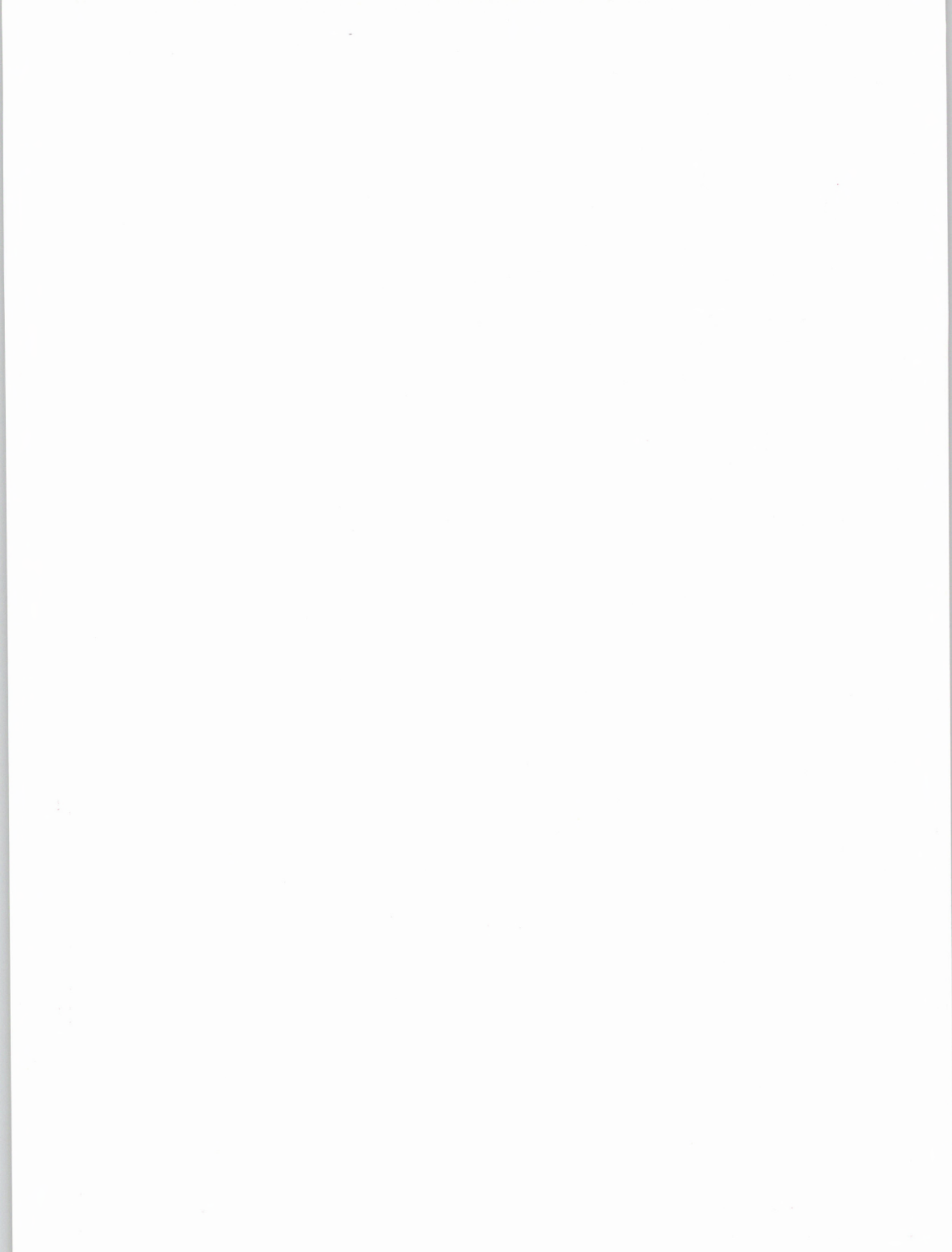


REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA



RPTQAT 22(3/4) 75-128(1980)
ISSN 0035-0419





REVISTA PORTUGUESA DE **QUÍMICA**

VOLUME 22 1980



Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C.M. PULIDO

Editor adjunto LUÍS FILIPE VILAS-BOAS

Secretária de redacção MARIA LUSA BARREIRA

Comissão redactorial LUÍS ALCÁ CER
ALBERTO AMARAL
J.M. PEIXOTO CABRAL
JOÃO OLIVEIRA CABRAL
JORGE C.G. CALADO
R.A. GUEDES DE CARVALHO
FERNANDA MADALENA A. COSTA
A. ROMÃO DIAS
JOSÉ TEIXEIRA DIAS
SEBASTIÃO J. FORMOSINHO
BERNARDO HEROLD
JOSÉ SIMÕES REDINHA
JOAQUIM J.B. ROMERO
MANUEL ALVES DA SILVA
J.J.R. FRAÚSTO DA SILVA
M.A.V. RIBEIRO DA SILVA
CÉSAR A.M. VIANA
ANTÓNIO V. XAVIER

Subsidiada pelo INSTITUTO NACIONAL DE INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA

Os artigos publicados são da exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração:

Instituto Superior Técnico — 1096 Lisboa Codex

Fotocomposição, montagem, fotolitos, impressão e acabamento:

PROENÇA — Coop. Op. Artes Gráficas, CRL

Rua D. Carlos de Mascarenhas, 39-51 B — 1000 Lisboa

Capas:

Luís Filipe de Abreu

Publicação trimestral — Número avulso: 150\$00

Assinatura (quatro números) — Portugal e Espanha: 500\$00; outros países: U.S. \$18.00

Propriedade e edição da
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada em 1905 por
Ferreira da Silva

índice de autores

- A** ALBUQUERQUE, Lídia M.P.C.
vd. VIANA, César A.N.
- AMARAL, A.M.S.C.
vd. MORAIS, V.M.F.
- AMARAL, A.M.S.C., MORAIS, V.M.F. —
CNDO Calculations for Substituted Pyridi-
nes-II 43
- ANTELO, J.M., ARCE, F., BARBADILLO, F., CA-
SADO, J., VARELA, A. — Estudio Cinético de la
Oxidación de Dietanolamina por Iones Hipoclorito 75
- ARAÚJO, M.F.D.
vd. CABRAL, J.M.P.
- ARCE, F.
vd. ANTELO, J.M.
- B** BARBADILLO, F.
vd. ANTELO, J.M.
- BATISTA, M.I. Ventura
vd. BURROWS, Hugh D.
- BERMEJO, M.R.
vd. LUCAS, T.
- BURROWS, Hugh D., BATISTA, M.I. Ventura
— Applications of Fluorescence Quenching to
Quantitative Analysis: Analysis of Methanol-
Isopropanol and Methanol-Deuteromethanol
Mixtures by the Quenching of Uranyl Ion
Luminescence 82
- C** CABRAL, J. de O.
vd. SIMÃO, J.E.
- CABRAL, J.M.P., ARAÚJO, M.F.D., GOUVEIA,
M.A. — Aplicação da Espectrometria de Fluo-
rescência de Raios X na Verificação da Autenti-
cidade duma Taça de Prata 57
- CALADO, J.C.G., DIAS, A.R., PIEDADE, M.E.
Minas da, SIMÕES, J.A. Martinho — Standard
Enthalpy of Sublimation of $[Mo(\eta-C_5H_5)_2$
 $(CH_3)_2]$. A Re-Evaluation of Mo-CH₃ and
W-CH₃ Bond Enthalpy Contributions 53
- CARREIRA, F.
vd. LUCAS, T.
- CARVALHO, M.M. Brotas de
vd. GRADE, M.R. Sales
- CASADO, J.
vd. ANTELO, J.M.
- COSTA, A.M. Amorim da — Vibrational and
Rotational Dynamics of Benzonitrile from
Raman Bandshapes 11
- COSTA, Ana Maria B.S.R.C. Santos
vd. GONSALVES, António M. d'A. Rocha
- COSTA, Manuel F.G.S.
vd. GONSALVES, António M. d'A. Rocha
- D** DIAS, A.R.
vd. CALADO, J.C.G.
- E** ELIAS, Anselmo M. — A New Approach to the
Calculation of Shielding Constants 72
- ELNAGDI, M.H.
vd. FAHMY, H.M.
- F** FAHMY, H.M., ELNAGDI, M.H., KANDEEL,
Z.E., PIERRE, G. — Electrochemical Behaviour
of *l*-Cyanohydrazones II: Polarographic Re-
duction of Methyl Arylhydrazonomesoxaloni-
trile 87

- FARELO, M.F.
vd. GOMES, Aquiles
- FLORÊNCIO, Maria Inez V.S. — Estudo da Alilamina como Inibidor de Corrosão na Decapagem Ácida do Aço 48
- G** GAYOSO, M.
vd. LUCAS, T.
- GOMES, Aquiles, MONTEIRO, M.F., FARELO, M.F. — Óleos de «Mangerona» — Tipos e Caracterização 17
- GOMES, J.A.N.F.
vd. MORAIS, V.M.F.
- GONÇALVES, Raquel M.C.
vd. VIANA, César A.N.
- GONÇALVES, Raquel M.C., VIANA, César A.N. — Influence of Solvent and Temperature on the Ground State and on the Transition State of *tert*-Butyl Chloride Alcoholysis 125
- GONSALVES, António M. d'A. Rocha, COSTA, Ana Maria B.S.R.C. Santos, COSTA, Manuel F.G.S. — Componentes Fenólicos do Bálsamo de Caju e suas Aplicações 97
- GOUVEIA, M.A.
vd. CABRAL, J.M.P.
- GRADE, M.R. Sales, CARVALHO, M.M. Brotas de, SILVA, M.I.C.F. — Kinetics of the Reaction of MnO_4^- With an Organic Exchanger 91
- H** HOCKING, M.G.
vd. SEQUEIRA, C.A.C.
- K** KANDEEL, Z.E.
vd. FAHMY, H.M.
- L** LOPES, M.H.
vd. SIMÃO, J.E.
- LUCAS, T., CARREIRA, F., BERMEJO, M.R., GAYOSO, M. — TiX_3 Frente a Bases de Diferente Dureza. I. Estudio da Estabilizacion dos Complexos 108
- LUCAS, T., CARREIRA, F., BERMEJO, M.R., GAYOSO, M. — TiX_3 Frente a Bases de Diferente Dureza. II. Estudio Espectroscopico i Estructural 113
- M** MONTEIRO, M.F.
vd. GOMES, Aquiles
- MORAIS, V.M.F., AMARAL, A.M.S.C., GOMES, J.A.N.F. — Calculations on Intramolecular Hydrogen Bonds by the Molecular Force Field CNDO/2 Method 34
- MORAIS, V.M.F.
vd. AMARAL, A.M.S.C.
- P** PIEDADE, M.E. Minas da
vd. CALADO, J.C.G.
- PIERRE, G.
vd. FAHMY, H.M.
- PORTELA, M. Farinha — A Oxidação e a Isomerização Catalíticas dos Butenos-2 sobre Molibdato de Bismuto 25
- R** RAMOS, J.J. Moura — The Dipole Moments and the Partial Molar Volumes of Indole, Indene and Indan in Cyclohexane Solutions 64
- S** SEQUEIRA, C.A.C., HOCKING, M.G. — A Sulphur Trioxide Gauge With Possible Applications in Continuous Monitoring of the Acidity of Sulphate Melts. Preliminary Results 1
- SEQUEIRA, C.A.C. — Protecção Anódica do Níquel em Misturas Fundidas de $Na_2SO_4 + NaCl$ 59
- SILVA, M.I.C.F.
vd. GRADE, M.R. Sales
- SIMÃO, J.E., LOPES, M.H., CABRAL, J. de O. — Voltammetric Studies of Vitamin K₃ in Acid Aqueous Solution 103
- SIMÕES, J.A. Martinho
vd. CALADO, J.C.G.
- V** VARELA, A.
vd. ANTELO, J.M.
- VIANA, César A.N., ALBUQUERQUE, Lídia M.P.C., GONÇALVES, Raquel M.C. — Método Estatístico Aplicado à Cinética de Reacções de 1.^a Ordem. I — Desenvolvimento Teórico e a sua Aplicação à Metanólise do Cloreto de Butilo Terciário 117
- VIANA, César A.N.
vd. GONÇALVES, Raquel M.C.

índice por assuntos

- A** AÇO — Estudo da Alilamina como Inibidor de Corrosão na Decapagem Ácida do Aço (*Maria Inez V.S. Florêncio*) 48
- C** CAJÚ, BÁLSAMO DE — Componentes Fenólicos do Bálsamo de Cajú e suas Aplicações (*Antônio M. d'A. Rocha Gonsalves, Ana Maria B.S.R.C. Santos Costa e Manuel F.G.S. Costa*) 97
- CATÁLISE — A Oxidação e a Isomerização Catalíticas dos Butenos-2 sobre Molibdato de Bismuto (*M. Farinha Portela*) 25
- CINÉTICA — Estudio Cinético de la Oxidación de Dietanolamina por Iones Hipoclorito (*J.M. Antelo, F. Arce, F. Barbadillo, J. Casado e A. Varela*) 75
- Kinetics of the Reaction of MnO_4^- With an Organic Exchanger (*M.R. Sales Grade, M.M. Brotas de Carvalho e M.I.C.F. Silva*) 91
- Método Estatístico Aplicado à Cinética de Reações de 1.^a Ordem. I — Desenvolvimento Teórico e a sua Aplicação à Metanólise do Cloreto de Butilo Terciário (*César A.N. Viana, Lídia M.P.C. Albuquerque e Raquel M.C. Gonçalves*) 117
- CNDO — Calculations on Intramolecular Hydrogen Bonds by the Molecular Force Field CNDO/2 Method (*V.M.F. Morais, A.M.S.C. Amaral e J.A.N.F. Gomes*) 34
- CNDO Calculations for Substituted Pyridines-II (*A.M.S.C. Amaral e V.M.F. Morais*) 43
- COMPLEXOS — TlX_3 Frente a Bases de Diferente Dureza. I. Estudio da Estabilização dos Complexos (*T. Lucas, F. Carreira, M.R. Bermejo e M. Gayoso*) 108
- CONSTANTES DE BLINDAGEM — A New Approach to the Calculation of Shielding Constants (*Anselmo M. Elias*) 72
- CORROSÃO — Estudo da Alilamina como Inibidor de Corrosão na Decapagem Ácida do Aço (*Maria Inez V.S. Florêncio*) 48
- D** DINÂMICA — Vibrational and Rotational Dynamics of Benzonitrile from Raman Bandshapes (*A.M. Amorim da Costa*) 11
- E** ELECTROQUÍMICA — A Sulphur Trioxide Gauge With Possible Applications in Continuous Monitoring of the Acidity of Sulphate Melts. Preliminary Results (*C.A.C. Sequeira e M.G. Hocking*) 1
- Protecção Anódica do Níquel em Misturas Fundidas de $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NaCl}$ (*C.A.C. Sequeira*) 59
- ENTALPIA — Standard Enthalpy of Sublimation of $[\text{Mo}(\eta\text{-C}_5\text{H}_5)_2(\text{CH}_3)_2]$. A Re-Evaluation of Mo-CH₃ and W-CH₃ Bond Enthalpy Contributions (*J.C.G. Calado, A.R. Dias, M.E. Minas da Piedade e J.A. Martinho Simões*) 53
- ESPECTROMETRIA — Aplicação da Espectrometria de Fluorescência de Raios X na Verificação da Autenticidade duma Taça de Prata (*J.M.P. Cabral, M.F.D. Araújo e M.A. Gouveia*) 67
- ESPECTROSCOPIA — TlX_3 Frente a Bases de Diferente Dureza. II. Estudio Espectroscopico i Estrutural (*T. Lucas, F. Carreira, M.R. Bermejo e M. Gayoso*) 113
- ESPECTROSCOPIA RAMAN — Vibrational and Rotational Dynamics of Benzonitrile from Raman Bandshapes (*A.M. Amorim da Costa*) 11

- ESTRUTURA — TlX₃ Frente a Bases de Diferente Dureza. II. Estudio Espectroscopico i Estrutural (*T. Lucas, F. Carreira, M.R. Bermejo e M. Gayoso*) 113
- F** FLUORESCÊNCIA — Aplicação da Espectrometria de Fluorescência de Raios X na Verificação da Autenticidade duma Taça de Prata (*J.M.P. Cabral, M.F.D. Araújo e M.A. Gouveia*) 67
- Applications of Fluorescence Quenching to Quantitative Analysis: Analysis of Methanol-Isopropanol and Methanol-Deuteromethanol Mixtures by the Quenching of Uranyl Ion Luminescence (*Hugh D. Burrows e M. I. Ventura Batista*) 82
- H** HIDRAZONAS — Electrochemical Behaviour of *l*-Cyanohydrzones II: Polarographic Reduction of Methyl Arylhydrazonomesoxalonitrile (*H.M. Fahmy, M.H. Elnagdi, Z.E. Kandeel e G. Pierre*) 87
- L** LIGAÇÃO DE HIDROGÊNIO — Calculations on Intramolecular Hydrogen Bonds by the Molecular Force Field CNDO/2 Method (*V.M.F. Morais, A.M.S.C. Amaral e J.A.N.F. Gomes*) 34
- LUMINESCÊNCIA — Applications of Fluorescence Quenching to Quantitative Analysis: Analysis of Methanol-Isopropanol and Methanol-Deuteromethanol Mixtures by the Quenching of Uranyl Ion Luminescence (*Hugh D. Burrows e M.I. Ventura Batista*) 82
- M** MANGERONA — Óleos de «Mangerona» — Tipos e Caracterização (*Aquiles Gomes, M.F. Monteiro e M.F. Farelo*) 17
- MEIOS FUNDIDOS — A Sulphur Trioxide Gauge With Possible Applications in Continuous Monitoring of the Acidity of Sulphate Melts. Preliminary Results (*C.A.C. Sequeira e M.G. Hocking*) 1
- Protecção Anódica do Niquel em Misturas Fundidas de Na₂SO₄ + NaCl (*C.A.C. Sequeira*) 59
- METANÓLISE — Método Estatístico Aplicado à Cinética de Reacções de 1.^a Ordem. 1 — Desenvolvimento Teórico e a sua Aplicação à Metanólise do Cloreto de Butilo Terciário (*César A.N. Viana, Lídia M.P.C. Albuquerque e Raquel M.C. Gonçalves*) 117
- MOMENTO DIPOLAR — The Dipole Moments and the Partial Molar Volumes of Indole, Indene and Indan in Cyclohexane Solutions (*J.J. Moura Ramos*) 64
- O** OXIDAÇÃO — A Oxidação e a Isomerização Catalíticas dos Butenos-2 sobre Molibdato de Bismuto (*M. Farinha Portela*) 25
- Estudio Cinético de la Oxidación de Dieta-nolamina por Iones Hipoclorito (*J.M. Antelo, F. Arce, F. Barbadillo, J. Casado e A. Varela*) 75
- P** PERMUTA IÓNICA — Kinetics of the Reaction of MnO₄⁻ With an Organic Exchanger (*M.R. Sales Grade, M.M. Brotas de Carvalho e M.I.C.F. Silva*) 91
- PIRIDINA — CNDO Calculations for Substituted Pyridines-II (*A.M.S.C. Amaral e V.M.F. Morais*) 43
- POLAROGRAFIA — Electrochemical Behaviour of *l*-Cyanohydrzones II: Polarographic Reduction of Methyl Arylhydrazonomesoxalonitrile (*H.M. Fahmy, M.H. Elnagdi, Z.E. Kandeel e G. Pierre*) 87
- PRODUTOS NATURAIS — Óleos de «Mangerona» — Tipos e Caracterização (*Aquiles Gomes, M.F. Monteiro e M.F. Farelo*) 17
- S** SOLVENTE, EFEITO DE — Influence of Solvent and Temperature on the Ground State and on the Transition State of *tert*-Butyl Chloride Alcoholysis (*Raquel M.C. Gonçalves e César A.N. Viana*) 125
- SUBLIMAÇÃO — Standard Enthalpy of Sublimation of [Mo(η-C₅H₅)₂(CH₃)₂]. A Re-Evaluation of Mo-CH₃ and W-CH₃ Bond Enthalpy Contri-

butions (*J.C.G. Calado, A.R. Dias, M.E. Minas da Piedade e J.A. Martinho Simões*) 53

T TÁLIO — TlX_3 Frente a Bases de Diferente Dureza. I. Estudio da Estabilizacion dos Complexos (*T. Lucas, F. Carreira, M.R. Bermejo e M. Gayoso*) 108

— TlX_3 Frente a Bases de Diferente Dureza. II. Estudio Espectroscopico i Estrutural (*T. Lucas, F. Carreira, M.R. Bermejo e M. Gayoso*) 113

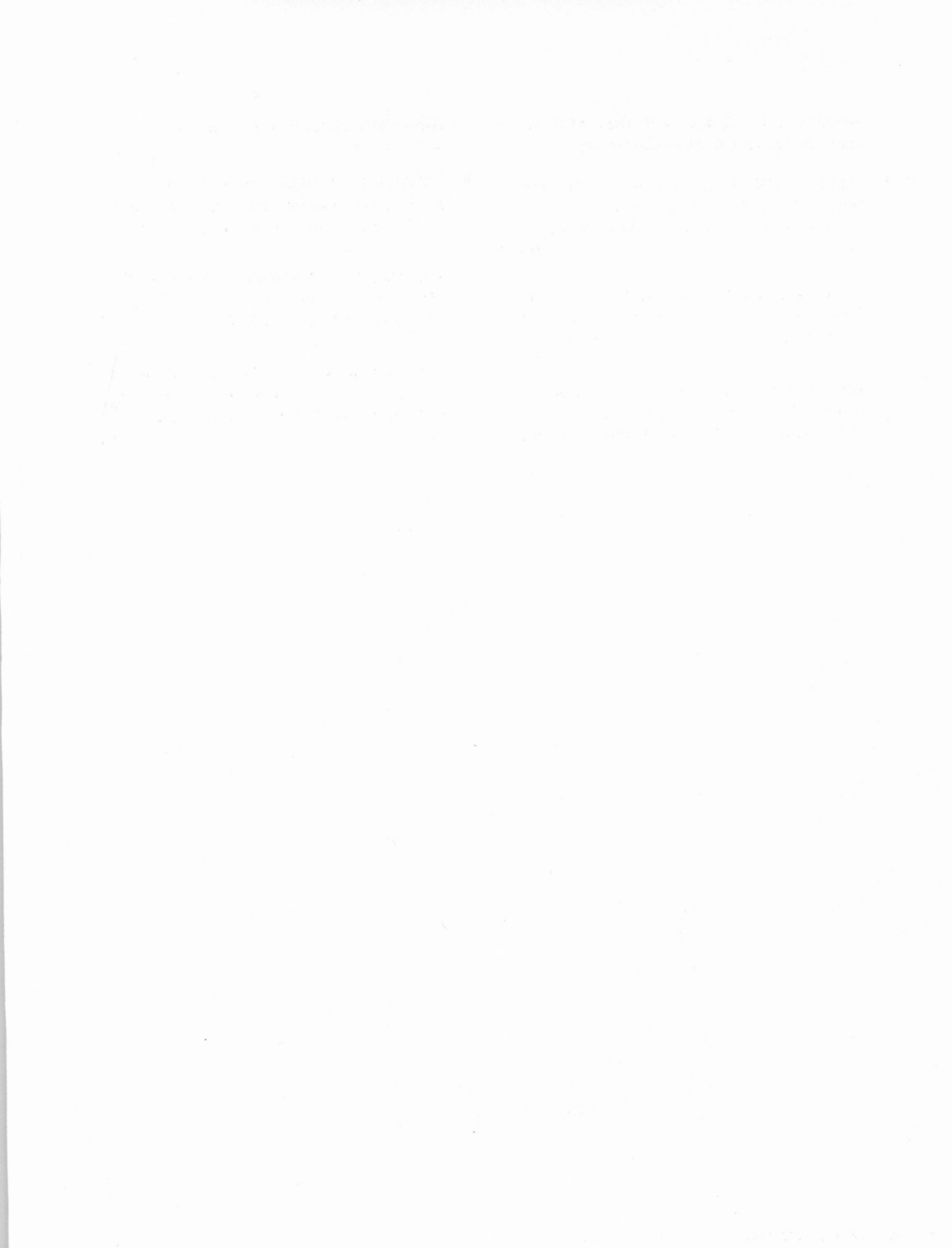
TEMPERATURA, EFEITO DE — Influence of Solvent and Temperature on the Ground State and on the Transition State of *tert*-Butyl Chloride

Alcoholysis (*Raquel M.C. Gonçalves, César A.N. Viana*) 125

V VITAMINAS — Voltammetric Studies of Vitamin K_3 in Acid Aqueous Solution (*J.E. Simão, M.H. Lopes e J. de O. Cabral*) 103

VOLTAMETRIA — Voltammetric Studies of Vitamin K_3 in Acid Aqueous Solution (*J.E. Simão, M.H. Lopes e J. de O. Cabral*) 103

VOLUME MOLAR — The Dipole Moments and the Partial Molar Volumes of Indole, Indene and Indan in Cyclohexane Solutions (*J.J. Moura Ramos*) 64



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	LUISE FILIPE VILAS-BOAS MAGDA ROMERO
Secretária de redacção	MARIA LUSA BARREIRA
Comissão redactorial	LUIS ALCÁCER 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. FRAUSTO DA SILVA M. A. V. RIBEIRO DA SILVA CÉSAR A. N. VIANA ANTÓNIO V. XAVIER

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

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

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

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

índice

J. M. ANTELO F. ARCE F. BARBADILLO J. CASADO A. VARELA	75	ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE DIETANOLAMINA POR IONES HIPOCLORITO
HUGH D. BURROWS M. I. VENTURA BATISTA	82	APPLICATIONS OF FLUORESCENCE QUENCHING TO QUANTITATIVE ANALYSIS: ANALYSIS OF METHANOL-ISOPROPNOL AND METHANOL-DEUTEROMETHANOL MIXTURES BY THE QUENCHING OF URANYL ION LUMINESCENCE
H. M. FAHMY M. H. ELNAGDI Z. E. KANDEEL G. PIERRE	87	ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF 1-CYANOHYDRAZONES II: POLAROGRAPHIC REDUCTION OF METHYL ARYLHYDRAZONOMESOXALONITRILE
M. R. SALES GRADE M. M. BROTAS DE CARVALHO M. I. C. F. SILVA	91	KINETICS OF THE REACTION OF MnO_4^- WITH AN ORGANIC EXCHANGER
ANTÓNIO M. D'A. ROCHA GONSALVES ANA MARIA B. S. R. C. SANTOS COSTA MANUELA F. G. S. COSTA	97	COMPONENTES FENÓLICOS DO BALSAMO DE CAJU E SUAS APLICAÇÕES
J. E. SIMÃO M. H. LOPES J. DE O. CABRAL	103	VOLTAMMETRIC STUDIES OF VITAMIN K_3 IN ACID AQUEOUS SOLUTION
T. LUCAS F. CARREIRA M. R. BERMEJO M. GAYOSO	108	TLX_3 FRENTE A BASES DE DIFERENTE DUREZA. I ESTUDIO DA ESTABILIZACION DOS COMPLEXOS
T. LUCAS F. CARREIRA M. R. BERMEJO M. GAYOSO	113	TLX_3 FRENTE A BASES DE DIFERENTE DUREZA. II. ESTUDIO ESPECTROSCOPICO I ESTRUCTURAL
CÉSAR A. N. VIANA LÍDIA M. P. C. ALBUQUERQUE RAQUEL M. C. GONÇALVES	117	MÉTODO ESTATÍSTICO APLICADO À CINÉTICA DE REACÇÕES DE 1.ª ORDEM I — DESENVOLVIMENTO TEÓRICO E A SUA APLICAÇÃO À METANÓLISE DO CLORETO DE BUTILO TERCIÁRIO
RAQUEL M. C. GONÇALVES CÉSAR A. N. VIANA	125	INFLUENCE OF SOLVENT AND TEMPERATURE ON THE GROUND AND ON THE TRANSITION STATE OF <i>tert</i> -BUTYL CHLORIDE ALCOHOLYSIS

J. M. ANTELO
F. ARCE
F. BARBADILLO
J. CASADO
A. VARELA

Departamento de Química Física
Instituto de Investigaciones Químicas, C.S.I.C.
Facultad de Química, Universidad
Santiago de Compostela
ESPAÑA



ESTUDIO CINÉTICO DE LA OXIDACIÓN DE DIETANOLAMINA POR IONES HIPOCLORITO*

Se ha estudiado la cinética de cloración de dietanolamina en disolución acuosa, utilizando como agente clorante hipoclorito en medio alcalino. Los resultados obtenidos ponen de manifiesto que la reacción transcurre en dos etapas con velocidades diferentes. La primera sería el proceso de formación de N-clorodietanolamina, de primer orden respecto a la amina y al hipoclorito e inversamente proporcional a la concentración de NaOH. La segunda etapa sería la descomposición de N-clorodietanolamina, de orden uno respecto a dicha especie y a la concentración de NaOH, e independiente de la concentración de amina. Se propone un mecanismo concordante con los resultados experimentales.

(*) Trabajo presentado en el «3.º Encuentro Nacional de Química» Universidad de Coimbra, 9-12 de Abril de 1980.

1 — INTRODUCCION

La utilización cada vez más frecuente de productos orgánicos sintéticos en la industria, investigación y agricultura, ha provocado que la presencia de muchas de estas especies químicas en aguas naturales y residuales haya aumentado ostensiblemente en los últimos años. Resulta así de gran interés conocer cuál va a ser el comportamiento de estas sustancias, sus posibles efectos tóxicos, su proceso de degradación y su comportamiento frente a diversos agentes químicos en los procesos de tratamiento de aguas.

Las aminas secundarias son compuestos potencialmente tóxicos, ya que se ha demostrado que son precursores en la formación de nitrosaminas, las cuales son agentes cancerígenos [1].

Los resultados obtenidos en el laboratorio en procesos de biodegradación de la dietanolamina en corriente de agua, muestran que se trata de un compuesto cuya degradación en los sistemas naturales [2] probablemente sea lenta.

En el presente trabajo se da cuenta de los resultados obtenidos al estudiar cinéticamente la reacción de dietanolamina (DEA) con hipoclorito en disolución alcalina, con objeto de contribuir al esclarecimiento de algunos aspectos del mecanismo de cloración de aminas secundarias, que puedan ser de utilidad para un mejor conocimiento de los procesos que tienen lugar en la cloración de aguas residuales.

2 — TECNICA EXPERIMENTAL

Un estudio espectrofotométrico previo de reactivos y productos de reacción, permite seleccionar la longitud de onda $\lambda = 292,5$ nm como más idónea para el seguimiento cinético de la reacción, ya que a esta longitud de onda sólo presenta absorbancia el hipoclorito [3], pudiéndose comprobar el cumplimiento de la ley de Lambert-Beer para disoluciones de concentración menor de 6×10^{-3} M en las condiciones experimentales utilizadas.

Tanto el estudio espectrofotométrico, como el de las cinéticas de reacción con tiempos de vida media mayores de un minuto, fue realizado en un espectrofotómetro PYE-UNICAM SP 1700, provisto de registrador gráfico PYE-UNICAM AR-25 y con portacubetas termostatado mediante flujo de agua

procedente de un termostato HETO-CB-7, que garantiza una constancia en la temperatura de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

Para el estudio de reacciones rápidas ($t_{1/2} \ll 1$ minuto) se utilizó un espectrofotómetro con sistema de flujo detenido de la Nortech Laboratories LTD, modelo SF-3A, acoplado a un osciloscopio Tektronix T-912, sobre cuya pantalla se registran los resultados experimentales que posteriormente son fotografiados y analizados. La cubeta de reacción y parte del sistema de flujo se encuentran dentro de un baño termostático que permite alcanzar una constancia de $\pm 0,1^\circ\text{C}$.

En el equipo de flujo detenido la reacción se inicia por mezcla de volúmenes iguales de las disoluciones de hipoclorito y dietanolamina, las cuales contienen NaOH en cantidad suficiente para alcanzar las condiciones de alcalinidad deseadas en la mezcla de reacción.

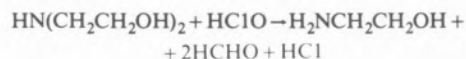
La disolución de hipoclorito se preparó haciendo burbujear una corriente de cloro a través de una disolución de NaOH 1M a la cual, una vez saturada, se le añadía la cantidad de NaOH necesaria para

mantener el pH alrededor de $\text{pH} \cong 11$ inhibiendo la reacción de descomposición del hipoclorito. La disolución así obtenida se valoraba iodométricamente [4], realizando esta valoración en cada sesión de trabajo y utilizando siempre disoluciones recientemente preparadas.

Todas las disoluciones de reactivos utilizadas fueron preparadas con productos comerciales Merck.

3 — RESULTADOS Y DISCUSION

Cuando la reacción se lleva a cabo en presencia de un exceso de amina, tal como sucede en las experiencias cinéticas realizadas, el proceso que tiene lugar puede escribirse de la forma [5]:



La presencia del fomaldehído ha sido detectada mediante el test del ácido cromotrópico [6] y por formación del precipitado blanco del derivado de la dimedona de punto de fusión $188-189^\circ\text{C}$ [5].

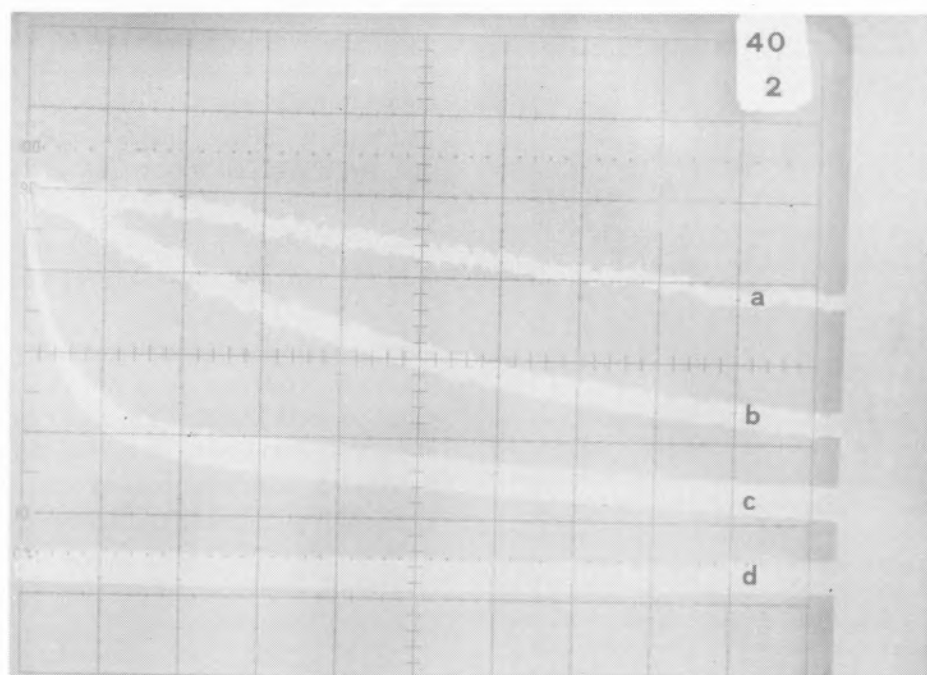


Fig. 1

Variación del voltaje con el tiempo en una experiencia típica.

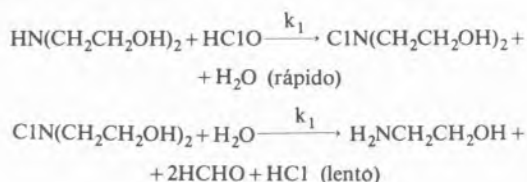
Escala de voltaje = $0,2 \text{ V/div}$.

Escala de tiempo = a) 5 ms/div ; b) 20 ms/div ; c) $0,2 \text{ s/div}$; d) productos finales.

$[\text{ClO}^-] = 4 \times 10^{-3} \text{ M}$ $[\text{DEA}] = 0,090 \text{ M}$ $[\text{NaOH}] = 0,4 \text{ M}$ $T = 24,4^\circ\text{C}$

Con el fin de determinar los órdenes de reacción, se llevaron a cabo experiencias con distintas concentraciones iniciales, mantenida siempre en exceso la concentración de la amina frente a la del hipoclorito.

La fig. 1 muestra una curva osciloscópica típica en el intervalo de concentraciones estudiado; en ella puede observarse una muy rápida caída de la absorbancia inicial ($\lambda = 292,5$ nm), seguida de una disminución mucho más lenta. Estos resultados encuentran una explicación satisfactoria si se supone la existencia de dos procesos de reacción consecutivos, hipótesis concordante con la información bibliográfica [5] que establece que, en los procesos de cloración de aminas, la reacción transcurre a través de la formación de *N*-cloramina y su posterior descomposición [5, 7, 8]. De acuerdo con esto puede plantearse el siguiente esquema de reacción:



La diferencia entre los valores de k_1 y k_2 permite que ambas constantes puedan ser calculadas de forma independiente a partir de la misma experiencia.

El estudio espectroscópico de reactivos, sistema de reacción y productos permite comprobar que la banda correspondiente a la *N*-clorodietanolamina (CIDEA) se superpone con la banda debida al hipoclorito. Esto justifica el cambio en el ritmo de disminución de la absorbancia a $\lambda = 292,5$ nm y permite plantear la siguiente relación entre absorbancia y concentración:

$$Ab_t = Ab_1 + Ab_2 = \epsilon_1[\text{ClO}^-] + \epsilon_2[\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$$

Por otra parte, el montaje experimental de que se dispone conduce a la obtención de datos voltaje-tiempo, y como el voltaje es directamente proporcional a la absorbancia, se obtiene que:

$$V_t = \epsilon'_1[\text{ClO}^-] + \epsilon'_2[\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]$$

Para calcular las constantes de velocidad de formación y descomposición de la *N*-clorodietanolamina, los datos experimentales pueden analizarse de varias

formas, como se deduce de la ecuación que relaciona absorbancia y concentración.

Puede utilizarse el método de velocidades iniciales, para lo cual la escala de tiempos del osciloscopio se regula de forma que sólo se analice una fracción muy pequeña de reacción durante la cual la absorbancia varíe linealmente con el tiempo. A partir de la pendiente de la gráfica obtenida se puede determinar la velocidad inicial (fig. 1).

La absorptividad molar de la *N*-clorodietanolamina a 292,5 nm es menor que la del hipoclorito; por ello, y durante una cierta fracción inicial de la reacción, puede suponerse que se cumple:

$$t \rightarrow 0 \quad Ab \cong \epsilon_1[\text{ClO}^-] \quad V_t \cong \epsilon'_1[\text{ClO}^-]$$

lo cual permite un análisis de datos por el método de integración.

Cuando se produce un cambio brusco en la velocidad de disminución de la absorbancia puede suponerse que todo el hipoclorito ya ha reaccionado formándose *N*-clorodietanolamina. La variación de absorbancia en la parte de la curva experimental correspondiente a la etapa lenta es debida únicamente al proceso de desaparición de esta última especie, por lo que puede suponerse:

$$t \rightarrow \infty \quad Ab \cong \epsilon_2[\text{CIDEA}] \quad V_t \cong \epsilon'_2[\text{CIDEA}]$$

De acuerdo con todo lo anterior, y si los procesos de formación y descomposición de la *N*-clorodietanolamina obedecieran a un pseudo-orden uno, la representación de $\ln Ab$ (o $\ln V$) frente al tiempo debería mostrar una curva con tres tramos perfectamente definidos: una parte inicial, lineal -si el proceso es de orden uno- correspondiente a la desaparición del ClO^- , a partir de cuya pendiente se calculan las constantes de formación de *N*-clorodietanolamina; una parte final, lineal -si el proceso es de orden uno- correspondiente a la descomposición de la *N*-clorodietanolamina, a partir de cuya pendiente se calcula la constante de descomposición, y una zona intermedia, en donde se superpondrían los dos procesos, por lo que su representación no sería lineal. En el presente trabajo se ha comprobado la validez de los métodos de velocidades iniciales y de integración, habiéndose utilizado el primero para el cálculo de la constante k_1 de formación de *N*-clorodietanolamina (comprobándose que el método de integración conduce a los mismos resultados), y el segundo para evaluar la constante k_2 de descomposición de dicha especie.

Tabla 1

Influencia de la concentración de ClO^- sobre la velocidad inicial de reacción

[DEA] = 0,05 M		[NaOH] = 0,40 M		T = 24,8°C	
$[\text{ClO}^-] \times 10^3/\text{M}$	$v_i \times 10^3/\text{MS}^{-1}$	$k_{\text{exp}} = \frac{v_i}{[\text{ClO}^-]}, \text{s}^{-1}$	$k_1 = \frac{k_{\text{exp}} \times [\text{OH}^-]}{[\text{DEA}]}, \text{s}^{-1}$		
1,0	3,0	3,0	24		
2,0	6,1	3,1	25		
2,5	8,2	3,3	26		
3,0	9,3	3,1	25		
4,0	13,2	3,3	26		
4,8	15,2	3,2	26		
5,5	19,0	3,4	27		
$k_{\text{exp}} = 3,2 \pm 0,1 \text{ s}^{-1}$		$k_1 = 26 \pm 1 \text{ s}^{-1}$			

PROCESO RÁPIDO
FORMACIÓN DE *N*-CLORODIETANOLAMINA

Con el fin de determinar el orden de reacción respecto al hipoclorito y estudiar la influencia de su concentración sobre la velocidad de reacción, se realizó una serie de experiencias en las cuales se mantenían constantes todas las concentraciones de reactivos, haciendo variar únicamente la de hipoclorito, que se mantenía siempre en defecto.

En la Tabla 1 se resumen los valores encontrados para las velocidades iniciales a partir de las cuales puede determinarse el orden y calcularse la constante de velocidad K_{exp} , encontrándose que la reacción es de orden uno respecto al hipoclorito.

Para determinar el orden respecto a la dietanolamina, se realizaron experiencias haciendo variar las concentraciones de la amina en el intervalo $2 \times 10^{-3} - 100 \times 10^{-3} \text{ M}$, y manteniendo constante la concentración de ClO^- . Los resultados obtenidos para las velocidades iniciales se recogen en la Tabla 2; a partir de ellos se calculan orden y constante de velocidad, encontrándose que el proceso de formación de *N*-clorodietanolamina es de orden uno con respecto a la amina.

Para estudiar la influencia de la basicidad del medio sobre la velocidad de formación de *N*-clorodietanolamina, se realizaron experiencias con distintas concentraciones de NaOH, mantenidas constantes las demás condiciones experimentales. En la Tabla 3

Tabla 2

Influencia de la concentración de dietanolamina sobre la velocidad inicial

[ClO ⁻] = 4 × 10 ⁻³ M		[NaOH] = 0,4 M		T = 24,4°C	
[DEA] × 10 ³ /M	$v_i \times 10^3/\text{MS}^{-1}$	$k_{\text{exp}} = \frac{v_i}{[\text{ClO}^-]}, \text{s}^{-1}$	$k_1 = \frac{k_{\text{exp}} \times [\text{OH}^-]}{[\text{DEA}]}, \text{s}^{-1}$		
2	0,53	0,13	26		
5	1,25	0,31	25		
30	7,0	1,75	23		
50	12,6	3,15	25		
70	17,1	4,28	25		
90	22,2	5,55	25		
100	24,5	6,13	25		
		$k_1 = 25 \pm 1 \text{ s}^{-1}$			

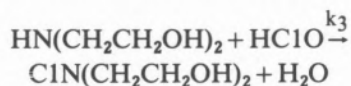
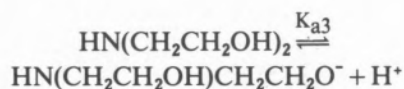
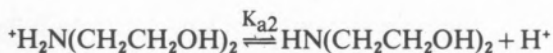
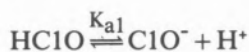
Tabla 3

Influencia de la concentración de NaOH sobre la velocidad inicial

[ClO ⁻] = 4,87 × 10 ⁻³ M		[DEA] = 0,01 M		T = 24,8°C	
[NaOH]/M	v _i × 10 ³ /M s ⁻¹	k _{exp} = $\frac{v_i}{[\text{ClO}^-]}$, s ⁻¹	k ₁ = $\frac{k_{\text{exp}} \times [\text{OH}^-]}{[\text{DEA}]}$, s ⁻¹		
0,01	122	25	25		
0,02	58	12	24		
0,04	28	5,8	23		
0,05	21	4,3	22		
0,08	14	2,9	23		
0,10	12	2,4	24		
k ₁ = 24 ± 1 s ⁻¹					

se resumen los resultados que, como puede observarse, indican la existencia de una relación entre la constante de velocidad y el inverso de la concentración de NaOH.

De acuerdo con estos resultados puede plantearse el siguiente mecanismo de reacción para el proceso de formación de *N*-clorodietanolamina:



Para las constantes de acidez, en condiciones comparables a las utilizadas en este trabajo, se han encontrado los siguientes valores:

$$pK_{a1} = 7,54 \text{ [9]}; pK_{a2} = 8,96 \text{ [10]}; pK_{a3} = 14,70 \text{ [11]}.$$

La velocidad de reacción viene dada por:

$$v = -\frac{d[\text{HClO}]}{dt} = \frac{d[\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]}{dt} = k_3[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2][\text{HClO}]$$

Habida cuenta la rapidez de los equilibrios de ionización, las concentraciones de HClO y HN(CH₂CH₂OH)₂ pueden obtenerse en función de las constantes de ionización, realizando un balance de materia:

$$[\text{HClO}] = \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}}$$

$$[\text{Am}] = [^*\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2] + [\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2] + [\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-]$$

en donde [Am] es la concentración total de amina

$$[\text{HN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2] = [\text{Am}] \frac{K_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a2}K_{a3}}$$

quedando la ecuación de velocidad de la forma:

$$v = k_3 \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} [\text{Am}] \frac{K_{a2}[\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a2}K_{a3}}$$

Esta ecuación puede simplificarse teniendo en cuenta los valores indicados de K_{a2} y K_{a3}. Así, en las condiciones experimentales de trabajo aquí reseñadas, [NaOH] = 0,40 – 0,01 M, se cumplirá que:

$$[\text{H}^+]^2 + K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a2}K_{a3} \approx K_{a3}[\text{H}^+]$$

$$v = k_3 \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} [\text{Am}] = \frac{k_3 K_w [\text{ClO}^-][\text{Am}]}{K_{a1} [\text{OH}^-]} = k_{\text{exp}} [\text{ClO}^-]$$

Tabla 4
Influencia de la concentración de reactivos sobre la constante de descomposición de *N*-clorodietanolamina

$[\text{ClO}^-] \times 10^3 / \text{M}$	$[\text{DEA}] / \text{M}$	$[\text{NaOH}] / \text{M}$	T/°C	$k'_{\text{exp}} / \text{s}^{-1}$	$k_4 = \frac{k'_{\text{exp}}}{[\text{OH}^-]}, \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$
2,0	0,05	0,40	24,8	0,44	1,1
2,5	0,05	0,40	24,8	0,41	1,0
4,0	0,05	0,40	24,8	0,47	1,2
4,8	0,05	0,40	24,8	0,46	1,2
5,5	0,05	0,40	24,8	0,44	1,1
4,0	0,03	0,40	24,4	0,41	1,0
4,0	0,05	0,40	24,4	0,40	1,0
4,0	0,07	0,40	24,4	0,35	0,9
4,0	0,09	0,40	24,4	0,34	0,9
4,0	0,10	0,40	24,4	0,39	1,0
2,8	0,10	0,20	23,7	0,25	1,3
2,8	0,10	0,15	23,7	0,18	1,2
2,8	0,10	0,09	23,7	0,081	0,9
2,8	0,10	0,07	23,7	0,065	0,9
2,8	0,10	0,05	23,7	0,045	0,9
4,9	0,01	0,10	24,8	0,089	0,9
4,9	0,01	0,08	24,8	0,076	1,0
4,9	0,01	0,05	24,8	0,058	1,2
4,9	0,01	0,04	24,8	0,044	1,1
4,9	0,01	0,02	24,8	0,020	1,0
4,9	0,01	0,01	24,8	0,011	1,1

ecuación de velocidad que da cuenta de todos los hechos experimentales observados en el intervalo de pH de trabajo.

Conviene indicar que, dentro del marco del mecanismo propuesto, la forma explícita de la ecuación de velocidad puede variar, al modificar la concentración de NaOH, según el peso específico de cada uno de los términos que aparecen en el denominador de la ecuación de velocidad obtenida.

PROCESO LENTO.

DESCOMPOSICIÓN DE *N*-CLORODIETANOLAMINA

El análisis de la última parte de la curva absorbancia-tiempo permite estudiar el proceso de descomposición de la *N*-clorodietanolamina.

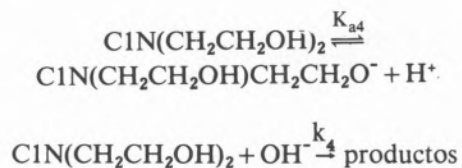
En la Tabla 4 se resumen los resultados obtenidos; ponen de manifiesto los siguientes hechos:

— La concentración inicial de hipoclorito no influye sobre el valor de la constante de orden uno.

— La concentración de amina no influye sobre la velocidad de reacción, lo cual es razonable si se tiene en cuenta que la concentración máxima de *N*-clorodietanolamina depende únicamente de la concentración de hipoclorito inicial, siempre que ésta se mantenga en defecto con respecto a la de amina.

— Los valores de las constantes de velocidad aumentan con los de la concentración de NaOH, encontrándose una dependencia de orden uno con respecto a esta concentración.

De acuerdo con todo lo anterior puede plantearse para la descomposición de *N*-clorodietanolamina, el siguiente mecanismo de reacción:



a partir del cual se deduce una ecuación de velocidad concordante con los resultados experimentales reseñados en la Tabla 4:

$$\begin{aligned} v &= -\frac{d[\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]}{dt} = \\ &= k_4[\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2][\text{OH}^-] = \\ &= k'_{\text{exp}}[\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2] \end{aligned}$$

4 — CONCLUSIONES

La variación de la constante de velocidad con la concentración de NaOH pone de manifiesto una compleja dependencia de la velocidad con el pH. Por una parte, la velocidad de formación de *N*-clorodietanolamina disminuye al aumentar la basicidad y por otra, el aumento del pH favorece su proceso de descomposición.

Este comportamiento de la reacción, al modificar la concentración de NaOH, permite establecer que la variación de la concentración de *N*-clorodietanolamina debe ser suma de dos términos, que corresponden a los procesos de formación y descomposición de la *N*-clorodietanolamina, por lo que puede plantearse la siguiente ecuación:

$$\begin{aligned} v &= \frac{d[\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2]}{dt} \\ &= k_3 \frac{[\text{ClO}^-][\text{H}^+]}{K_{a1}} \frac{[\text{Am}][\text{H}^+]K_{a2}}{[\text{H}^+]^2 + K_{a2}[\text{H}^+] + K_{a2}K_{a3}} - \\ &\quad - k_4[\text{ClN}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_2][\text{OH}^-] \end{aligned}$$

Esta ecuación resume todos los resultados cinéticos obtenidos en las condiciones experimentales estudiadas, y sobre ella puede discutirse el comportamiento de la velocidad de oxidación al modificar las concentraciones de reactivos y la basicidad del medio.

Recibido 12.Mayo.1980

BIBLIOGRAFIA

- [1] a) A. AYANABA, M. ALEXANDER, *J. Environ. Qual.*, **3**, 85 (1974).
- b) OSHA issues tentative carcinogen list, *Chem. and Eng. News*, **56**, 20 (1978).
- c) «N-nitrosamines», ACS Symposium Series 101, Jean Pierre Anselme Ed., American Chem. Soc., Washington (1979).
- [2] R. S. BOETHLING, M. ALEXANDER, *Environ. Sci. Technol.*, **13**(8), 989 (1979).
- [3] A. HUSSAIN, P. TRUDELL, A. J. REPTA, *J. Pharm. Sci.*, **59**(8), 1168 (1970).
- [4] F. BERMEJO, «Química Analítica Cuantitativa», 4.ª Ed., pág. 755, Copigraf S. L., Madrid (1972).
- [5] W. H. DENNIS, L. A. HULL, D. H. ROSENBLATT, *J. Org. Chem.*, **32**, 3783 (1967).
- [6] F. FEIGL, «Análisis cualitativo mediante reacción a la gota», pág. 467, Paraninfo, Madrid (1949).
- [7] P. KOVACIC, M. K. LOWERY, K. W. FIELD, *Chem. Rev.*, **70**, 639 (1970).
- [8] M. CHANDRA, S. LAL, O. P. BANSAL, *J. Indian Chem. Soc.*, **54**, 1040 (1977).
- [9] J. C. MORRIS, *J. Phys. Chem.*, **70**, 3798 (1966).
- [10] J. M. CACHAZA, M. A. HERRÁEZ, M. D. PEDRARES, *An. R. Soc. Esp. Fis. Quím.*, **68**, 1341 (1972).
- [11] R. SCHAAL, *J. Chim. Phys.*, **52**, 719 (1955).

ABSTRACT

Kinetic study of diethanolamine oxidation with hypochlorite ions.

Kinetics and mechanism of diethanolamine chlorination in aqueous solutions have been studied. Hypochlorite in alkaline medium has been used as a chlorant agent. The obtained results show that the reaction takes place in two steps with very different rates, which allows to study them independently.

The first step is the formation process of N-chlorodiethanolamine, which is first order with respect to amine and hypochlorite and inversely proportional to NaOH concentration. The second step is the decomposition of N-chlorodiethanolamine which is first order with respect to such species and NaOH concentrations and independent of amine concentration and ionic strength. A reaction mechanism in agreement with the experimental results is proposed.

HUGH D. BURROWS

Chemistry Department
University of Ife
Ile-Ife, Nigéria

M. I. VENTURA BATISTA

The Chemical Laboratory
University of Coimbra
3000 Coimbra, Portugal



APPLICATIONS OF FLUORESCENCE QUENCHING TO QUANTITATIVE ANALYSIS: ANALYSIS OF METHANOL- ISOPROPRANOL AND METHANOL- DEUTEROMETHANOL MIXTURES BY THE QUENCHING OF URANYL ION LUMINESCENCE

The possibility of using the quenching of uranyl ion luminescence in the analysis of binary alcohol mixtures is investigated, and it is shown that this can provide a cheap, rapid method for such analyses. The method is suitable for analysis of mixtures of deuterated and non-deuterated alcohols, and can be adapted to the analysis of other species which quench uranyl ion luminescence.

1 — INTRODUCTION

Numerous examples have been presented in the literature of the quenching of luminescence in solution by such processes as energy transfer, electron transfer, and atom transfer. In the majority of cases the quenching follows Stern-Volmer kinetics [1], such that the ratio of the fluorescence intensities in the absence (I^0) and presence (I) of a quencher molecule is a function of its concentration (c):

$$I^0/I = 1 + K_{sv}c \quad (1)$$

K_{sv} is a constant for a given quencher. Since the extent of quenching is a function of the quencher concentration, the technique provides a potentially useful method for quantitative analysis. Perhaps surprisingly, only a few examples of such a use have been reported [2-6]. One application is the use of the quenching of the fluorescence of pyrene by molecular oxygen in the determination of dissolved oxygen concentrations [2]. In addition, selective quenching has been shown to be potentially useful in the fluorescence analysis of mixtures of fluorescent compounds [5,6]. The technique has the advantages that it can be a fairly cheap, rapid method for small (μ l) quantities of compounds, and can readily be used in the analysis of volatile compounds which are difficult to study by other methods (e.g. possessing no characteristic ultraviolet absorptions). The method may, in principle, readily be automated to make it suitable for batch analysis. Against these advantages, the technique, like other kinetic methods of analysis [7], is not very selective.

There has recently been considerable interest in the photochemistry of the uranyl ion [8-10]. One of the important types of photoreaction of this species involves bimolecular interaction between photoexcited uranyl ion and substrate, followed by oxidation of the substrate by either electron or atom transfer. This interaction is accompanied by the quenching of the well characterized uranyl luminescence [11], the kinetics of which follow good Stern-Volmer kinetics. The quenching efficiency, as measured by the slope of the Stern-Volmer plot, is very sensitive to the nature of the substrate, and a wide variety of quenching constants have been observed. Further, the uranyl luminescence is unaffected by the presence of oxygen, suggesting that the quenching

of its luminescence may be a convenient method for quantitative analysis in certain cases. A report has already been presented [4] on the use of the quenching of UO_2^{2+} luminescence in the microanalysis of iodide ion.

In the quenching of uranyl luminescence by alcohols [11], the quenching is thought to proceed via hydrogen atom abstraction from the alcohol [10], and the rate of this is found to depend markedly on the C-H bond energy of the alcohol. There is also a significant deuterium isotope effect [11,12]. The rate of hydrogen abstraction can vary by up to three orders of magnitude, depending on the nature of the substrate.

In the present study, we have made these observations a basis for a method of quantitative analysis of binary alcohol-alcohol systems. Since water is frequently the solvent of choice, the analyses can readily be extended to alcohol-water systems, or to other binary systems involving species which quench uranyl ion luminescence.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTS

Uranyl nitrate hexahydrate (reagent grade, greater than 98% purity), «Proanalysis» grade alcohols, and deuteromethanol (for n.m.r.) were used without any further purification. Various concentrations (percentage by volume) of binary isopropanol-methanol mixtures were prepared by pipetting a known volume of one component into a volumetric flask and adding the other component to give the standard volume. No significant volume contraction effect was observed with this mixture. Such an effect is, however, likely to be of importance in alcohol-water systems, and in such cases we recommend that known volumes of the same component are always pipetted into the flask. With methanol-deuteromethanol mixtures, microlitre quantities of the two components were added in a fixed ratio by using two microsyringes.

2.2 — APPARATUS

Luminescence spectra were recorded of uranyl solutions in 10 mm quartz cells using a Perkin-Elmer MPF-3 spectrofluorimeter. An excitation wavelength of 436 nm was used for all studies.

2.3 — GENERAL PROCEDURE

Volumes varying between 1 and 25 μl of the alcohol mixtures were added to a known volume (commonly 3.0 ml) of a solution of uranyl nitrate (2×10^{-3} M) in water in a fluorimeter cell, and the luminescence spectrum of the solution obtained. The addition of such small quantities of quencher has no significant effect on the overall volume of the solution. To minimise photooxidation of substrate by UO_2^{2+} , solutions were only exposed to the excitation lamp when the spectra were actually being recorded. The uranyl emission consists of a series of bands around 500 nm, and in these studies the intensity of the band at 515(± 5) nm was studied as a function of quencher concentration. A normal Stern-Volmer treatment [1] was used to analyse the quenching data, and good linear plots were observed in all cases. Slopes of the graphs of I^0/I against quencher concentration (measured as percentage by volume of total solution in the cell) were determined by conventional least squares treatment. Normally 8-10 different quencher concentrations were used for each Stern-Volmer plot. Calibration curves were prepared of Stern-Volmer quenching constant against percentage alcohol concentration for different ratios of binary mixtures.

2.4 — EFFECT OF URANYL CONCENTRATION, TEMPERATURE AND pH

The Stern-Volmer quenching constant (K_{sv}) is a composite term consisting of both a quenching rate constant (k_Q) and the lifetime (τ) of the excited state being quenched,

$$K_{sv} = k_Q \tau \quad (2)$$

and both these terms are expected to be affected by changes in the physical conditions. The lifetime of uranyl luminescence has been shown to be a function of the uranyl concentration and of the temperature [13]. We have studied the quenching of uranyl luminescence by isopropanol as a function of uranyl concentration over the range 0.001 to 0.02 M, and have found that the quenching constant does not change significantly in this range. However, using values calculated from the data of KEMP *et al* [13] for the lifetime of uranyl luminescence in per-

chloric acid solution (Table 1), it can be seen that such effects are likely to be important at uranyl concentrations greater than 0.05 M. Because of the variation of uranyl lifetime with temperature, it is important that the cell is kept at a reasonably constant temperature. In the present study although the cell was not thermostated, the solution temperature

Table 1

Effect of uranyl ion concentration on the lifetime of the luminescence of uranyl nitrate in aqueous perchloric acid (0.233 mol dm⁻³)

[UO ₂ ²⁺]/mol dm ⁻³	Lifetime/ μ s ^{a)}
0.001	6.56
0.01	6.41
0.05	5.81
0.1	5.21
0.5	2.84
1.0	1.81

^{a)} Calculated from data in ref. [13].

was found to vary by, at the maximum, 2-3°C, and such variations did not significantly affect the quenching. The quenching of uranyl luminescence by ethanol is not significantly affected by pH in the range 1.5-3.5 [11] and no special attempt was made to buffer the solutions. The natural pH of the solutions was commonly 3.5-4.0.

2.5 — EFFECT OF WATER PURITY

Impurities in the solvent water which react with uranyl ion excited state are likely to decrease its lifetime, and, hence, K_{sv} . We have accordingly looked at the effect of the purity of the water on the quenching of the luminescence by isopropanol. The quenching constants for deionized (1.29) and singly distilled water (4.08) show that the purity of the water is very important. With triply distilled water, the quenching constant is even bigger. Since the sensitivity of the method will be affected by the magnitude of K_{sv} , the water should be of as high a grade of purity as possible. However, more important than the actual purity is the fact that the same grade of water is used for preparing calibration curves and for analysis. The low value of K_{sv} for deionized water must be associated with the presence of organic impurities leached from the column. A determina-

tion of K_{sv} for the quenching of UO₂²⁺ luminescence by isopropanol would, in fact, seem to be a rapid, cheap method for the testing of organic impurities in water.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

The quenching of uranyl luminescence by a variety of methanol-isopropanol mixtures was studied, and the Stern-Volmer constants determined as a function of percentage (v/v) of one component in the mixture. The quenching constant was found to vary continuously as a function of concentration, and, in this way, a calibration curve could be obtained from which the concentration of any unknown methanol-isopropanol mixture could be determined. The slope varied by a factor of *ca* 5.5 between pure methanol and isopropanol. On the basis of the standard deviations of the Stern-Volmer plots, it was found that concentrations of unknown mixtures could be estimated to within 6-7%. It is probable that, by closer control of temperature, etc., a rather higher precision can be obtained. Simple kinetic analysis of the quenching of uranyl excited state by two species, Q₁ and Q₂, can relate the total Stern-Volmer quenching constant, K_{sv} , to the quenching constants and relative concentrations of Q₁ and Q₂. It is most convenient for the present systems to give their relative concentrations in percentage by volume. When dealing with a kinetic system, strictly it is necessary to talk about molar concentrations. Volume percentage will be proportional to the molar ratio only at constant temperature for ideal liquids. For mixtures of similar compounds, such as alcohols, the deviation from ideal behaviour is expected to be small. For components Q₁ and Q₂, with Q₁ at a concentration *x*% (v/v), the total Stern-Volmer constant is given by

$$K_{sv} = \frac{x}{100} \cdot K_{sv}^{(1)} + K_{sv}^{(2)} \cdot \frac{(100-x)}{100} \quad (3)$$

where $K_{sv}^{(1)}$ and $K_{sv}^{(2)}$ are the quenching constants for quenching by pure Q₁ and pure Q₂ respectively, expressed in the units of (percentage)⁻¹. Differentiation of equation (3) with respect to *x* gives

$$\frac{dK_{sv}}{dx} = \frac{K_{sv}^{(1)} - K_{sv}^{(2)}}{100} \quad (4)$$

clearly showing that the precision of the method depends on the differences in the Stern-Volmer constants. The method is thus likely to be most sensitive when this difference is as big as possible.

Results for a typical study of the quenching of uranyl luminescence by methanol-isopropanol mixtures are illustrated in fig. 1. Equation (3) predicts a linear relationship between K_{sv} and the percentage of isopropanol. However, the slight curvature seen in fig. 1 suggests that the kinetic treatment is rather an oversimplification. The most reasonable explanation is that the methanol-isopropanol system does not follow ideal behaviour, and that on mixing, the volumes of the alcohols are not strictly additive. For analysis using this method, experimental calibration curves should be employed.

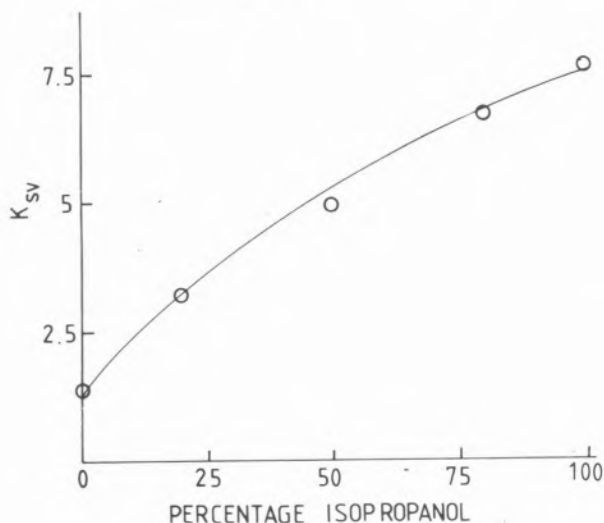


Fig. 1

Stern-Volmer constants for the quenching of the luminescence of uranyl nitrate (2×10^{-3} M) in water (pH 4) by methanol-isopropanol mixtures as a function of the percentage of isopropanol (v/v)

The quenching of uranyl ion excited state by alcohols shows a pronounced deuterium isotope effect [12]. This suggested to us that it might be possible to analyse mixtures of protio- and deuterio-alcohols quantitatively by this method. We have, therefore, studied the quenching of uranyl luminescence by various mixtures of methanol and deuteromethanol (fig. 2). An isotope effect of 2.85 was observed in the present study, in good agreement with previous reports [12] on this system. From the curve, it is clear that the method can readily be used

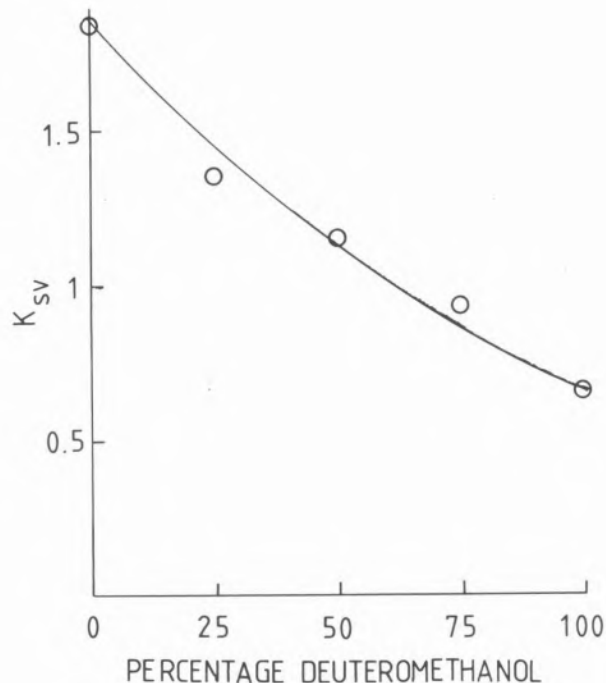


Fig. 2

Stern-Volmer constants for the quenching of the luminescence of uranyl nitrate (2×10^{-3} M) in water (pH 4) by methanol-deuteromethanol mixtures as a function of the percentage of deuteromethanol

in the study of such systems, although the scatter in the points shows the method is less sensitive here than with the methanol-isopropanol system.

4 — CONCLUSIONS

The quenching of uranyl luminescence by binary alcohol mixtures would seem to be a reasonably cheap, rapid method for the quantitative analysis of μ l quantities of such systems, and clearly also alcohol-water mixtures. The method is suitable for rapid determination of the ratio of protio-to deuterio-alcohols in mixtures. The method has the advantage that it can be easily used in the analysis of volatile compounds which are difficult to study by other methods (e.g.) possessing no suitable absorption spectra). Further, in contrast to many other luminescent systems, it is not necessary to degas solutions of uranyl ion. Finally, the quenching method can be readily automated to make it suitable for batch analysis. Against these advantages we must bear in mind that the method is

not very selective. Interferences are likely, for example, from halide ions [14], transition metal ions [14,15], and ethers [16].

Received 23. June. 1980

ACKNOWLEDGEMENTS

We are grateful to Professor S. J. Formosinho for helpful comments, and to I.N.I.C. for financial support.

REFERENCES

- [1] O. STERN, M. VOLMER, *Phys. Z.*, **20**, 183 (1919).
- [2] C. A. PARKER, *Photoluminescence of Solutions*, Elsevier, Amsterdam, 1968, p. 493.
- [3] J. BARTOS, M. PESEZ, *Talanta*, **19**, 93 (1972).
- [4] D. A. BRITTON, J. C. GUYON, *Microchem. J.*, **14**, 1 (1969).
- [5] E. SAWICKI, T. W. STANLEY, H. JOHNSON, *Mikrochim. Acta*, 178 (1965).
- [6] R. J. HURTUBISE, *Anal. Chem.*, **48**, 2092 (1976).
- [7] H. B. MARK, JR, *Talanta*, **19**, 717 (1972).
- [8] E. RABINOWITCH, R. L. BELFORD, *Spectroscopy and Photochemistry of Uranyl Compounds*, Pergamon, Oxford, 1964.
- [9] V. BALZANI, V. CARASSITI, *Photochemistry of Coordination Compounds*, Academic, London, 1970.
- [10] H. D. BURROWS, T. J. KEMP, *Chem. Soc. Rev.*, **3**, 139 (1974).
- [11] See, for example, S. SAKURABA, R. MATSUSHIMA, *Bull. Chem. Soc. Japan*, **43**, 2359 (1970).
- [12] R. J. HILL, T. J. KEMP, (in part) D. M. ALLEN, A. COX, *J. C. S. Faraday I*, **70**, 847 (1974).
- [13] P. BENSON, A. COX, T. J. KEMP, Q. SULTANA, *Chem. Phys. Letts.*, **35**, 195 (1975).
- [14] R. MATSUSHIMA, H. FUJIMORI, S. SAKURABA, *J. C. S. Faraday I*, **70**, 1702 (1974).
- [15] H. D. BURROWS, S. J. FORMOSINHO, M. DA GRAÇA MIGUEL, E. PINTO COELHO, *J.C.S. Faraday I*, **72**, 163 (1976).
- [16] M. AHMAD, A. COX, T. J. KEMP, (in part) Q. SULTANA, *J. C. S. Perkin II*, 1867 (1975).

RESUMO

Aplicações da Supressão de Fluorescência em Análise Quantitativa: A Análise de Misturas de Metanol-Isopropanol e Metanol-Metanol Deuterado pela Supressão da Luminescência do Ião Uranilo

A possibilidade de usar a supressão da luminescência do ião uranilo na análise de misturas binárias de alcoóis é investigada, e mostra-se que pode fornecer um método barato e rápido para este tipo de análise. O método é adequado para análise de misturas de alcoóis deuterados e não-deuterados, e pode ser adaptado à análise de outras espécies que suprimem a luminescência do ião uranilo.

H. M. FAHMY
M. H. ELNAGDI
Z. E. KANDEEL

Department of Chemistry
Faculty of Science
Cairo University
Giza, A. R. Egypt.

G. PIERRE

Laboratoire de Chimie Organique Analytique
Département de Chimie
Université Scientifique et Médicale de Grenoble
B. P. 53, 38041 Grenoble-Cedex, France



ELECTROCHEMICAL BEHAVIOUR OF 1-CYANOHYDRAZONES II: POLAROGRAPHIC REDUCTION OF METHYL ARYLHYDRAZONOME- SOXALONITRILE

Polarographic reduction data of a series of methyl arylhydrazonomesoxalonitrile (Ia-i), in alcoholic aqueous buffered media covering the pH range 2 - 12, revealed a four electron well defined wave. Up to pH 4 a diprotonated species is the reducible form, at pH > 4 a monoprotinated base is the predominant species. Substituent effects on the reduction site were followed by $E_{1/2} - \sigma$ plots.

1 — INTRODUCTION

In previous work from this laboratory we have reported that the arylhydrazones of α -cyanoketones [1-6] are, in contrast to the reported behaviour of hydrazones [7,8], reducible in both acid and alkaline media in a well defined polarographic wave. An exception of this was the behaviour of arylhydrazonomesoxalonitriles (II) which were unreduced in alkaline media [3]. This inactivity was rationalized for in terms of the stability of the conjugate base in which the negative charge, resulting from ionization of the hydrazono NH, is delocalized on the hydrazono-cyano moieties [3,4]. In continuation of this work it occurred to us of value to investigate the polarographic behaviour, of the products of alkylation of II** (Table 1), in 40% by volume ethanolic Britton-Robinson buffers in order to obtain further confirmation on our previous conclusions. Moreover, several interesting informations were achieved.

2 — EXPERIMENTAL

2.1 — ORGANIC SYNTHESSES

Methyl arylhydrazonomesoxalonitrile (Ia-i) were prepared by refluxing the corresponding monosubstituted phenylhydrazonomesoxalonitriles [10] (0.1 mole) with methyl iodide in presence of 0.5 g of anhydrous K_2CO_3 in dry acetone for one hour. The solvent was then removed by vacuo and the remaining product was treated with crushed ice, solidified and collected by filtration. The obtained crude product was then recrystallized from ethanol in the presence of animal charcoal. The purity grade was checked by TLC. Compounds Ia-i are listed in Table 1.

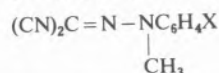
2.2 — POLAROGRAPHY

Polarograms were recorded with an LP 60 polarograph (Laboratori Pristrojé, Prague). The capillary possessed the following characteristics in H_2O open circuit: $t = 3.75 \text{ s.drop}^{-1}$, $m = 2.15 \text{ mg.s}^{-1}$ for $Hg, h = 56.5 \text{ cm}$. $E_{1/2}$ values were measured graphically and expressed versus SCE. Detailed procedures of polarographic reduction and analyses are as previously reported [1].

* To whom correspondance should be addressed.

** This work has been published in part as a note [9]

Table 1
List of methyl arylhydrazonomesoxalonitriles **Ia-i**



Compound (X)	Analysis %		Calcd for C, H,		
	M.p. °C	Yield %	Found		
Ia (-H)	98 ¹⁾	80	65.21 65.20	4.35 4.40	30.43 30.12
Ib (<i>p</i> -CH ₃)	109 ²⁾	85	66.66 66.65	5.05 5.04	28.28 28.30
Ic (<i>m</i> -CH ₃)	106	70	66.66 66.64	5.05 5.05	28.28 28.30
Id (<i>p</i> -Cl)*	102 ³⁾	72	54.92 54.90	3.20 3.20	25.63 25.61
Ie (<i>m</i> -Cl)**	133	65	54.92 54.91	3.20 3.22	25.63 25.63
If (<i>p</i> -Br)***	120	75	45.63 45.62	2.66 2.64	21.29 21.30
Ig (<i>p</i> -NO ₂)	136	77	52.40 52.46	3.06 3.10	30.57 30.61
Ih (<i>m</i> -NO ₂)	113	69	52.40 52.38	3.06 3.09	30.57 30.60
Ii (<i>p</i> -OCH ₃)	68	82	61.68 61.70	4.67 4.65	26.17 26.19

Purity grade was checked by TLC

* Cl Calcd 16.25 Found 16.52

** Cl Calcd 16.25 Found 16.00

*** Br Calcd 30.42 Found 30.64

¹⁾ Lit [11] m.p. 97

²⁾ Lit [11] m.p. 107

³⁾ Lit [11] m.p. 268, however we prepared the same compound following the reported procedure and found the m.p. identical with our sample 102 °C.

NMR and IR data are in accordance with the structures proposed for the studied series **Ia-i**.

2.3 — CONTROLLED POTENTIAL ELECTROLYSIS (CPE) AND IDENTIFICATION OF THE RESULTING PRODUCTS OF ELECTROLYSIS

CPE was carried out on **Ia** taken as a typical representative example of the studied series **Ia-i**. The potential was controlled with a Tutorial T6 transistorized potentiostat (Birmingham, England) in a cell similar to that reported by MANOUSEK and ZUMAN [12]. The electrolysis of **Ia** was carried out at ~pH 3 on 35 ml of solution containing 50% in volume ethanol and the potential was controlled at -0.9 V vs SCE: the progress of electrolysis was followed by recording the decrease in current with time and the number of electrons was computed from i-t curves [13] and was found to be 4 e per molecule. After complete electrolysis the cell was disconnected from the circuit and the solution was evaporated in vacuo to 1/3 its original volume. N-methyl aniline was identified by spot test. Attempts to isolate the free aminomalnonitrile led to an oil having the correct IR spectrum.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

The polarograms of 10⁻⁴ M solutions of **Ia-i** in the pH range ~2-12 revealed a well defined predominant four electrons, diffusion controlled, irreversible wave. Whereas the limiting current of this wave is practically pH — independent, its E_{1/2} varies with the increase of pH shifting towards negative potential (fig. 1). The shift of E_{1/2} as a function of pH is described by the linear equations compiled in Table 2. Fig. 1 illustrates a schematic representation of E_{1/2} — pH plots of the studied series of compounds **Ia-i** compared to arylhydrazonomesoxalonitrile (**II**) [2,3]. The polarograms of **Ig** and **Ih** displayed an additional more positive wave which was assigned for the reduction of their corresponding NO₂ group. This assignment is based on the identity of the course of the pH - dependence of the E_{1/2} of these waves with those reported for aromatic nitro compounds together with the observation that E_{1/2} values of the more negative waves are within the E_{1/2} limits observed in the polarograms of the other members. Detailed mechanisms of the reduction of the *meta* and *para* nitro groups are as previously reported [2].

In contrast to arylhydrazonomesoxalonitrile (II), the $E_{1/2}$ — pH plots (fig. 1) of Ia-i reveal clearly a sharp break at approximately pH 4. It seems quite probable that in the present investigation a diprotonated species is the reducible form up to the inter-

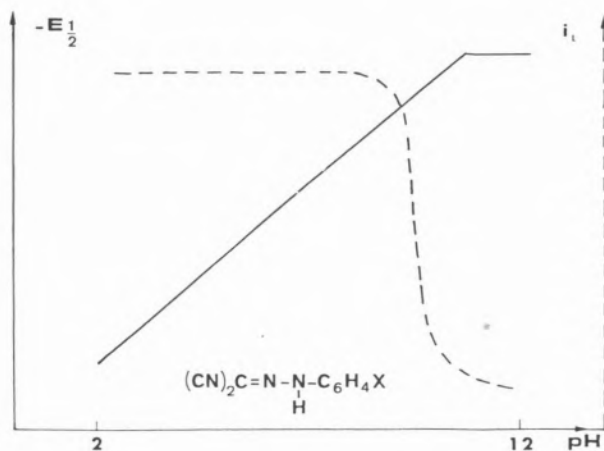
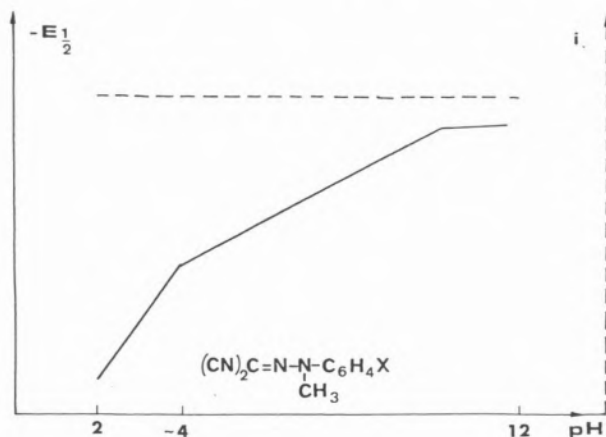


Fig. 1

Schematic representation of $E_{1/2}$ (continuous line) and i_1 (dashed lines) versus pH. Formula given on the diagram.

ception of the two linear segments (notice $\Delta E_{1/2}/\Delta \text{pH}$ of the first and second segments in Table 2). This is to be anticipated since alkylation increases significantly the basicity of nitrogen atoms. Further support of this view is also indicated from Hammett's correlations shown in fig. 2 as $E_{1/2}$ — σ plots* which illustrates the increase of the reactivity parameter constant ρ with the decrease in pH ($\rho = 0.192$ at pH 3; $\rho = 0.141$ at pH 7 and $\rho = 0.096$

at pH 10). These correlations confirm the fact that in a diprotonated species, substituents would significantly affect the site of protonation. The following scheme may be assumed to represent the most probable acid-base equilibrium occurring in Ia-i within the pH range ~2-12.

Table 2
Data* of methyl arylhydrazonomesoxalonitriles Ia-i

Compound	${}^1, {}^2) E_{1/2} - \text{pH}$	$RT/\alpha nF^3)$	$\text{pH}^4)$
Ia	${}^1) E_{1/2} = -0.600 - 0.090 \text{ pH}$	0.120	2.6
	${}^2) E_{1/2} = -0.850 - 0.027 \text{ pH}$	0.078	9.8
Ib	${}^1) E_{1/2} = -0.495 - 0.097 \text{ pH}$	0.128	3.3
	${}^2) E_{1/2} = -0.735 - 0.033 \text{ pH}$	0.075	10.1
Ic	${}^1) E_{1/2} = -0.500 - 0.067 \text{ pH}$	0.134	3.2
	${}^2) E_{1/2} = -0.645 - 0.036 \text{ pH}$	0.076	9.9
Id	${}^1) E_{1/2} = -0.850 - 0.068 \text{ pH}$	0.115	3.1
	${}^2) E_{1/2} = -0.575 - 0.047 \text{ pH}$	0.061	9.9
Ie	${}^1) E_{1/2} = -0.333 - 0.113 \text{ pH}$	0.132	3.8
	${}^2) E_{1/2} = -0.575 - 0.045 \text{ pH}$	0.079	10.0
If	${}^1) E_{1/2} = -0.450 - 0.080 \text{ pH}$	0.108	3.2
	${}^2) E_{1/2} = -0.615 - 0.042 \text{ pH}$	0.071	10.6
Ig	${}^1) E_{1/2} = -0.290 - 0.150 \text{ pH}$	0.123	3.0
	${}^2) E_{1/2} = -0.805 - 0.026 \text{ pH}$	0.068	10.1
Ih	${}^1) E_{1/2} = -0.400 - 0.132 \text{ pH}$	0.125	4.2
	${}^2) E_{1/2} = -0.845 - 0.026 \text{ pH}$	0.079	9.2
Ii	${}^1) E_{1/2} = -0.615 - 0.059 \text{ pH}$	0.091	3.5
	${}^2) E_{1/2} = -0.715 - 0.034 \text{ pH}$	0.071	9.8

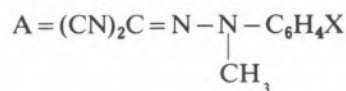
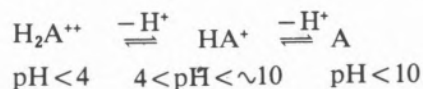
* $E_{1/2}$ are expressed in volt versus SCE

¹⁾ Equation valid in the pH range 1.5 — 4

²⁾ Equation valid in the pH range ~4 — 10

³⁾ Slope of logarithmic analysis

⁴⁾ Individual pH value at which logarithmic analysis was carried out.



* Constancy of the transition coefficient (αn) [14], a prerequisite for quantitative study of the effect of substituents was ascertained by examination of the slopes of the linear plots obtained from logarithmic analysis and are compiled as $RT/\alpha nF$ in Table 2.

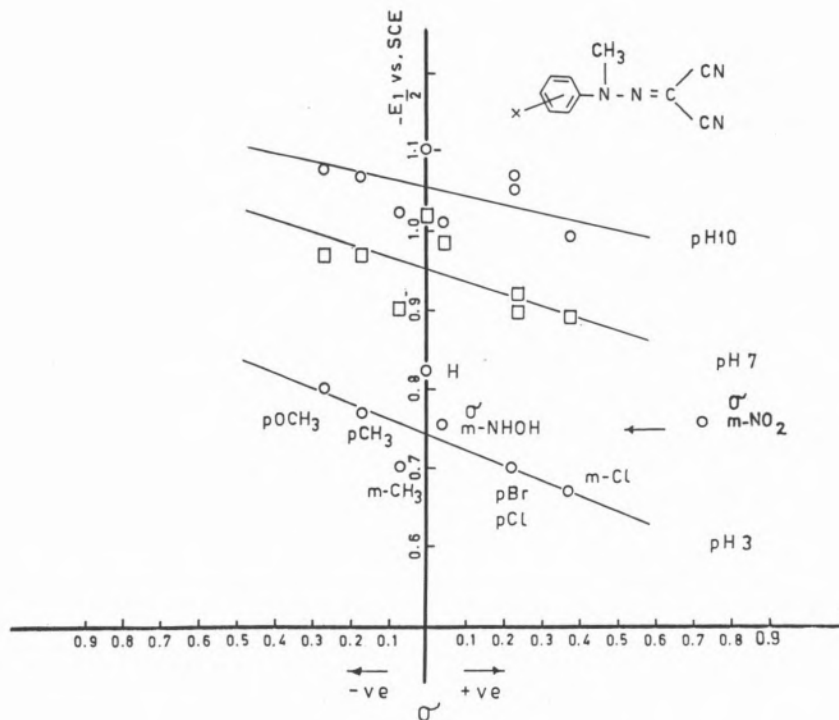
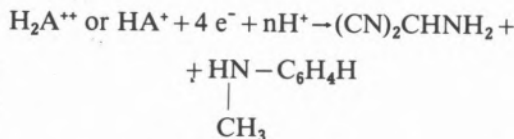


Fig. 2

$E_{1/2} - \sigma$ plots for methylarylhydrazonomesoxalonitriles at different pH

Since i_1 is practically constant and does not vary with pH $i_1 = 1.1 \mu\text{A}$ (10^{-4}M) it is not unreasonable to conclude that forms AH_2^{2+} , AH^+ and A are electroactive. Based on the foregoing results and identification of the products of electrolysis the following overall mechanism can be suggested for the electroreduction of **1a-i** in acid media.



This simple electroreduction mechanism seems to be of value since aminomalonnitrile is very useful in the synthesis of heterocyclic systems and is difficult to be obtained by classical synthetical routes [15].

Received 12. June. 1980

REFERENCES

- [1] H. M. FAHMY, M. H. ELNAGDI, *J. Electrochim. Acta*, **23**, 255 (1978).
- [2] M. H. ELNAGDI, H. M. FAHMY, *J. Electroanal. Chem.*, **84**, 149 (1977).
- [3] M. H. ELNAGDI, H. M. FAHMY, M. A. MORSI, *J. Electroanal. Chem.*, **68**, 237 (1976).
- [4] H. M. FAHMY, M. A. MORSI, M. H. ELNAGDI, *Gazz. Chim. Ital.*, **107**, 565 (1977).

- [5] H. M. SAMMOUR, H. M. FAHMY, M. H. ELNAGDI, *J. Prakt. Chem.*, **317**, 257 (1975).
- [6] M. H. ELNAGDI, M. M. SALLAM, H. M. FAHMY, S. A. M. IBRAHIM, M. A. M. ELIA, *J. Helev. Chim. Acta*, **59**, 551 (1976).
- [7] H. LUND, «The Chemistry of Carbon-Nitrogen Double Bond», Edited by S. Patai, Ch. 11, John Wiley, N. Y. 1970, p. 543.
- [8] H. LUND, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 249 (1959).
- [9] G. CAUQUIS, H. M. FAHMY, G. PIERRE, Z. E. KANDEEL, *J. Electroanal. Chem.*, in press.
- [10] W. LAX, *J. Prakt. Chem.*, **63**, 1 (1901).
- [11] M. H. ELNAGDI, S. O. ABDALLA, *J. Prakt. Chem.* **315**, 1009 (1973).
- [12] O. MANOUSEK, P. ZUMAN, *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **29**, 17 (1964).
- [13] J. J. LINGANE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **67**, 1916 (1945).
- [14] P. ZUMAN, «Substituent Effects in Organic Polarography», Plenum Press, New York 1967, p. 45.
- [15] J. P. FERRIS, L. E. ORGEL, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 3829 (1966).

ABSTRACT

Comportamento electroquímico das 1-cianohidrazonas II; redução polarográfica de metilarilhidrazonomesoxalonitrilo.

A redução polarográfica de uma série de metilarilhidrazonomesoxalonitrilos (**1a-i**), em meios tamponizados de água + etanol cobrindo uma zona de pH 2-12 revelaram a existência de uma onda bem definida correspondente a 4 electrões. Até $\text{pH} \sim 4$ a espécie diprotonada é a forma redutível e a $\text{pH} > 4$ uma base monoprotionada é a espécie predominante. Efeitos de substituinte na espécie redutível foram estudados por meio de diagramas $E_{1/2} - \sigma$.

M. R. SALES GRADE
M. M. BROTAS DE CARVALHO
M. I. C. F. SILVA

Centro de Química-Física e Radioquímica
da Universidade de Lisboa
Faculdade de Ciências
Rua da Escola Politécnica, 58
1200 Lisboa — Portugal



KINETICS OF THE REACTION OF MnO_4^- WITH AN ORGANIC EXCHANGER

Kinetic data of the uptake of permanganate ion on Dowex 21 K on the OH⁻ form are obtained at different temperatures, particle diameters and concentrations.

The results follow the equation used by Wen and Nativ et al. and may support the idea that the rate controlling step of the exchange reaction is a diffusion process in the particle which has been modified by a fast chemical reaction with MnO_4^- .

1 — INTRODUCTION

This work is part of a research project aiming at finding inorganic forms of anion organic exchanger with selectivity for alkaline and earth-alkaline ions. When a strong basic resin in the OH⁻ form was converted into the permanganate form, some peculiar properties of this new exchanger were detected which, to our knowledge, have not yet been reported.

The MnO_4^- ion exchange in resin seems to be an irreversible reaction. This ion is so strongly sorbed into the resin that its elution is practically impossible.

Besides, some selectivity for caesium [1] was detected in this form when we investigated the distribution coefficients in the resin using caesium, potassium and sodium solutions in tracer concentrations.

This result is an interesting one and may be very useful in analytical separations as well as in some other fields.

The main objective of this paper is to study the permanganate ion exchange reaction with the resin and to examine critically some criteria which have been laid down about rate controlling mechanism. Therefore a careful investigation was carried out to find the dependence of the rate of exchange on solution concentration of permanganate, particle size and temperature.

2 — EXPERIMENTAL

The resin used was a strong basic Dowex 21 K in the OH⁻ form, obtained from the original Cl⁻ form, immediately before each experiment.

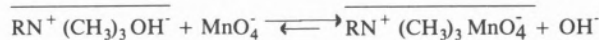
The kinetic measurements were taken under limited bath technique.

Forty milliliters of the potassium permanganate solution (0.03 to 0.002 M) were poured into a reaction vessel, thermostated by water circulation system.

The resin in a weighed amount (60 ± 2 mg dry resin) was added to the vessel already at the desired temperature (273 K, 295 K, 313 K, ± 0.1 K) under constant stirring.

Radiometer equipment, connected to a register, has been used to record pH, which ranged from 6.5 to 11.5. It is supposed that this change in pH is due to

the ion exchange reaction that can be written as follows:



The barred symbols indicate the resin phase.

The maximum capacity of ion exchange resin was obtained by a dynamic method using a small glass column in which an accurately weighed amount of Dowex 21 K had been introduced. Standard solutions were let to flow slowly through the resin for 24 hours until saturation. The exchange capacities determined for SO_4^{2-} and MnO_4^- were 3.1 meq and 2.5 meq per gramme of dry resin respectively.

By standard sieving, two different fractions of particles were obtained with the mean radius 0.013 cm and 0.024 cm.

To decrease the effect of the initial change in swelling, wet resin was always used, but all the data are referred to dry resin.

3 — DISCUSSION

EXCHANGE MECHANISM

Two diffusional models were tried to get the best fit to our experimental data. Both of them are based in the assumption that the particle diffusion is the controlling step of the exchange reaction, but they differ conceptually because only one of them considers the solid particle as an homogeneous medium. Assuming that the composition of the exchanger remained virtually unaltered during the reaction, BOYD *et al.*[2] have derived the following equation

$$F = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp(-n^2 Bt) \quad (1)$$

where F is the fractional attainment of equilibrium at time t , $B = \frac{\pi^2 \bar{D}}{r^2}$ and \bar{D} is the diffusion coefficient of the exchange ion inside the resin and r is the radius of spherical particle.

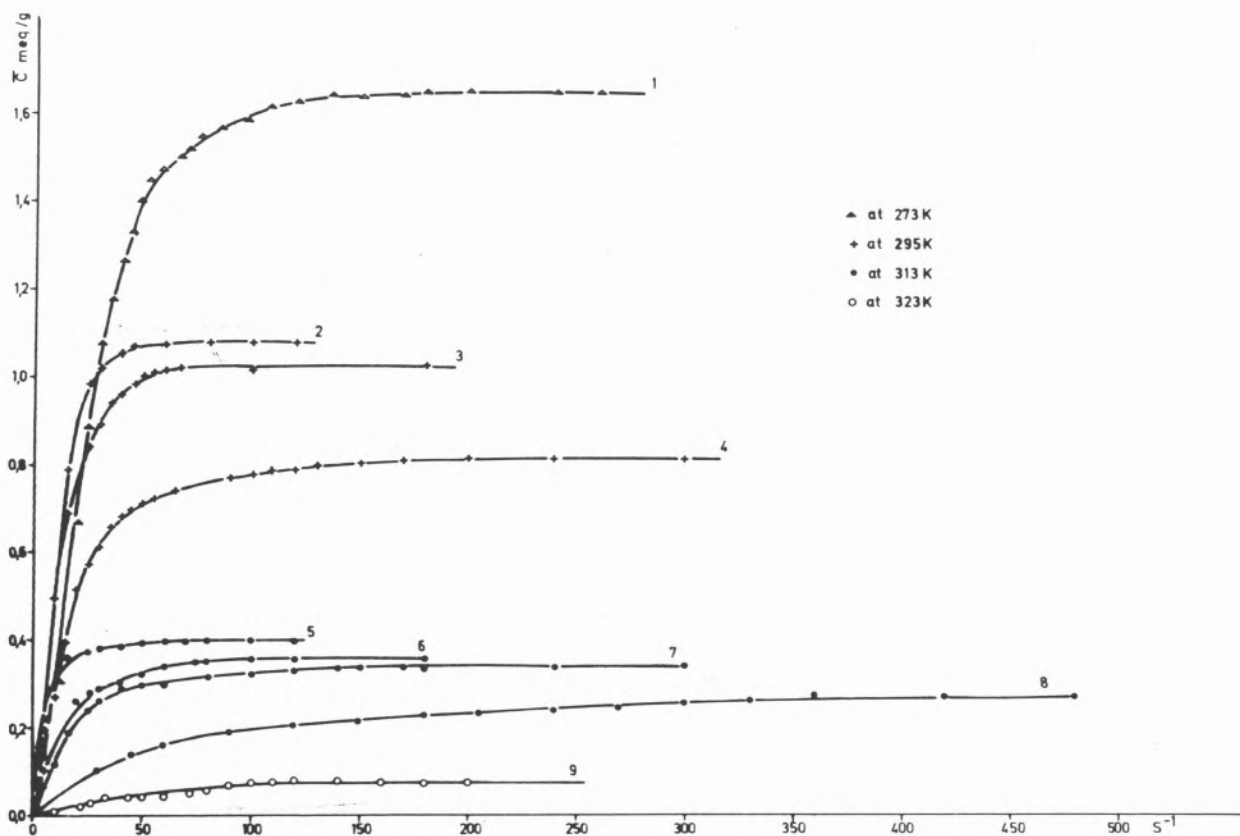


Fig. 1

Rate of uptake of permanganate ion in Dowex 21 ($r = 0.013$ cm) Numbers are concentrations: 1 - 0.032 M; 2, 5, 9 - 0.02 M; 3, 6 - 0.016 M; 4, 7 - 0.01 M and 8 - 0.0030 M

The plots of Bt against t should be linear and pass through the origin if particle diffusion is rate controlling (REICHENBERG test [3]).

WEN [4] and NATIV [5], assuming that on ion-exchange processes a fast reaction takes place in the solid, producing a sharp moving boundary between the reacted shell and the unreacted core, and based on the concept of pseudo-steady state, deduced the following equation

$$t = \frac{C_{\text{So}} R^2}{6 C_{\text{Ao}} \bar{D}} [1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F)] \quad (2)$$

being C_{Ao} the initial concentration of the solution, C_{So} the concentration of solid reactant, F the fractional conversion at time t , and \bar{D} the effective diffusivity of the counter-ion through the porous reacted layer.

RESULTS

Some typical results are expressed in fig. 1, where plots represent the uptake of MnO_4^- , \bar{C} (meq/g), vs. t . One can also see the large influence of ion concentration and temperature on the reaction rate. Towards the end of the reaction the exchange becomes so slow that it can be considered virtually in equilibrium, which is reached earlier with the more concentrated solutions. Note that the maximum value of conversion $F = \frac{\bar{C}_t}{C_{\text{tot}}}$ in terms of total capacity (measured in column) does not exceed 70%.

The virtual equilibrium, for the sake of comparison, was assumed to lay at the point at which \bar{C} remains unchanged for a period of not less than 5 min. In fig. 2, the values of \bar{C}_{eq} thus obtained are plotted against initial solution concentrations, C_0 .

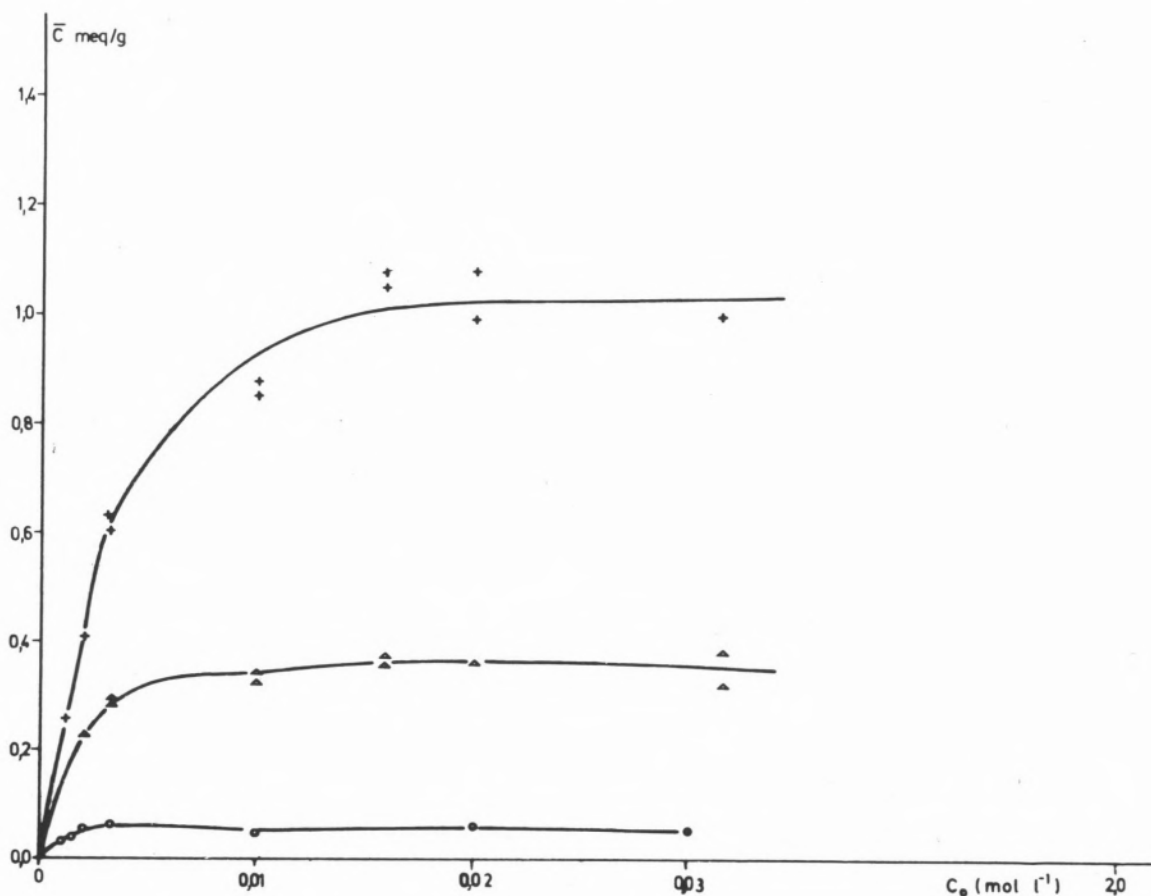


Fig. 2

Influence of temperature on the uptake +295 K; Δ 313 K; \circ 323 K C_0 Initial concentration

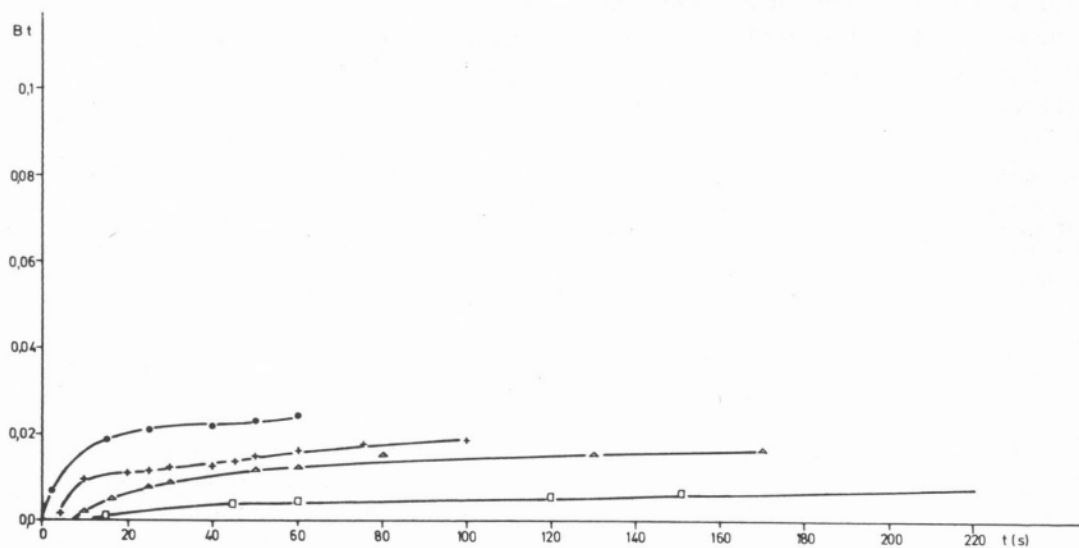


Fig. 3

Bt vs t plots calculated by the conversion F Initial concentrations ● 0.032 M; + 0.016 M; △ 0.01 M; □ 0.0032 M

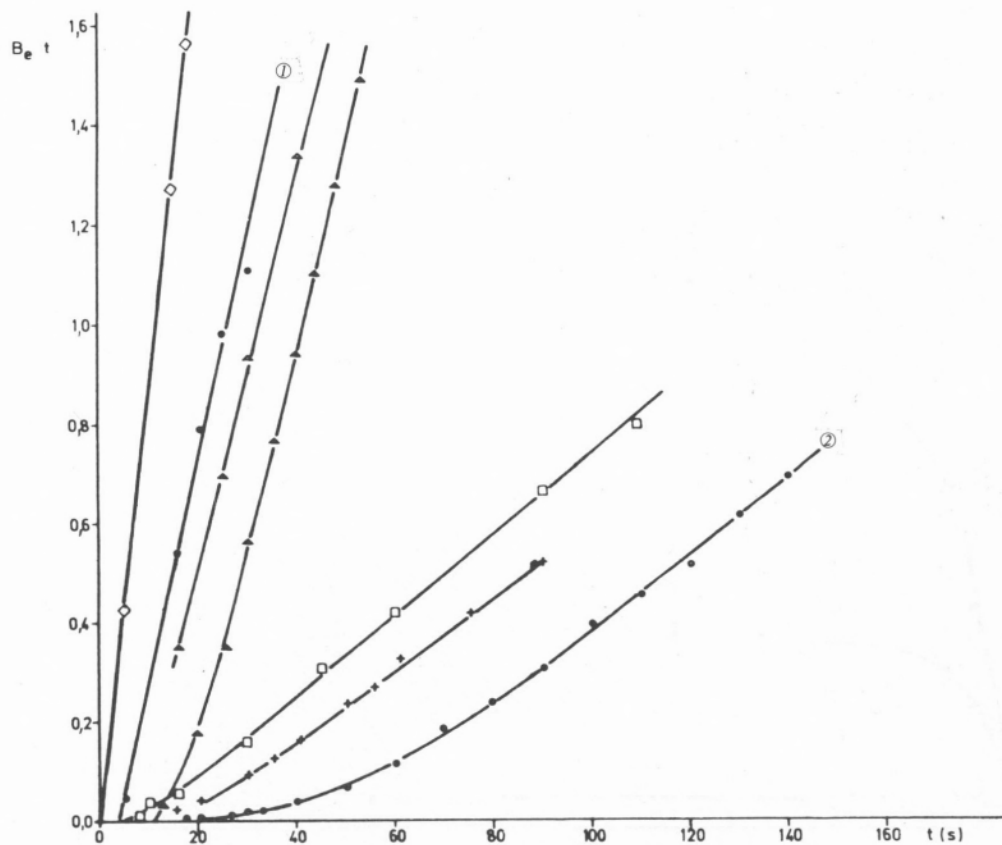


Fig. 4

B_e t vs t plots for different initial concentrations and temperature ◇ 0.032 M; ● 0.016 M ○; △ 0.01 M; □ 0.003 M; + 0.002 M; at 313 K ▲ 0.016 M; • 0.003 M at 273 K ⊙

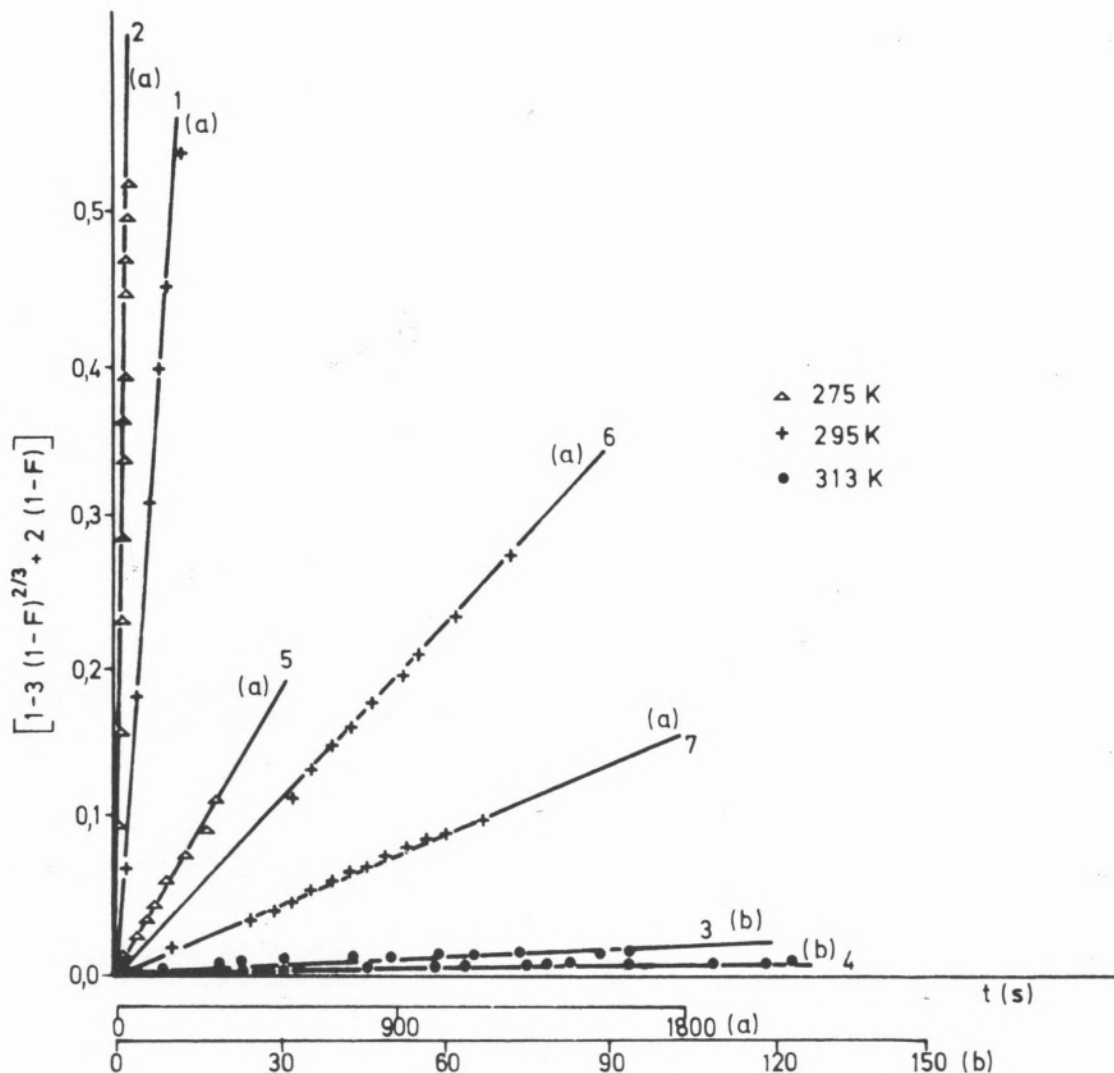


Fig. 5

Test of mathematical model for some typical kinetics data Initial concentrations: (1 - 0.03 M); (2,3 - 0.02 M); (4 - 0.01 M); (5,6 - 0.003 M); 7 - 0.002 M)

It is found that for a given temperature C_{eq} levels off, which means that it is in practice possible to consider such limiting value as a virtual pseudo-equilibrium capacity $\bar{C}_{eq,max}$.

Considering that these quantities correspond to the 100 per cent exchange, different conversion values were evaluated, $F_{(e)} = \frac{\bar{C}_t}{\bar{C}_{eq,max}}$.

According to BARRET [6] the applicability of the BOYD equation (2) and the Reichenberg test depends very much upon whether the F values are calculated considering total exchange or in terms of the exchange at equilibrium from kinetic data.

Our results were fitted to Boyd's model using both values of conversion, F and $F_{(e)}$, to calculate Bt and $B_{(e)}t$ from Reichenberg's table [3].

Figs. 3 and 4 illustrate the difficulties referred to by BARRET [6], and can not explicitly prove that the rate controlling step is particle diffusion.

In fact, although the fitting looks better in fig. 4, where some linearity is observed when more concentrated solutions of counter-ions are approached, the extrapolations are far from the origin, giving some evidence that the mechanism is not so simple as particle diffusion model would predict.

Table 1
Effective Diffusion Coefficients

D ($\text{cm}^2 \text{s}^{-1}$)

[Mn O ₄ ⁻] (M/l)	r (cm)	TEMPERATURE (K)			
		273	295	313	232
0,032-0,01	0,013	$6,4 \times 10^{-6}$	$6,2 \times 10^{-6}$	$5,2 \times 10^{-7}$	$6,9 \times 10^{-9}$
0,032-0,01	0,024		$6,7 \times 10^{-6}$		

The applicability of equation (2) to our results can be seen in fig. 5, where values of $[1 - 3(1-F)^{2/3} + 2(1-F)]$ are plotted against t . Straight lines passing through the origin may support the model developed by Wen and Nativ, which assumes that the rate controlling step is the diffusion through the external shell of the particle, where a fast and irreversible reaction has previously taken place.

The effective diffusion coefficients, \bar{D} , evaluated by linear regression, are summarized in Table 1.

The values of \bar{D} appear to be independent of the solution concentrations in the range 0.032 to 0.01 M. The diffusion coefficients are seen to be markedly influenced by the temperature, decreasing with increasing temperature. The depressing effect of temperature on the diffusion coefficients is more apparent the higher the temperature.

The decreasing of \bar{D} with increasing temperature is an unusual result, which does not seem to have been reported so far.

However in studies on ion-exchange processes [7] and corrosion of certain metals [8] a decrease in uptake or rate with increasing temperature has been found.

Our results may give some support to the idea that pore-blocking or some equivalent process occurring during the reaction, deeply enhanced by temperature, modifies the porosity of the reactive layer and therefore the effective diffusion coefficients.

ACKNOWLEDGEMENTS

Funds to support this work were provided by Instituto Nacional de Investigação Científica of Portugal.

REFERENCES

- [1] H. M. MARTINS, M. I. SILVA, M. R. SALES GRADE, I Encontro Nacional de Química, Lisboa, Jan. 1978.
- [2] G. E. BOYD, A. W. ADAMSON, L. S. MYERS, *J. Am. Chem. Soc.* **69**, 2836 (1947).
- [3] D. REICHENBERG, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 589 (1953).
- [4] C. Y. WEN, *Ind. Eng. Chem.*, **60**, 34 (1968).
- [5] M. NATIV, S. GOLDSTEIN, G. SCHMUKLER, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **37**, 1951 (1975).
- [6] J. BARRETT, M. K. RAHMAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **36**, 1899 (1974).
- [7] F. HELFFERICH, *J. Phys. Chem.*, **69**, 1178 (1965).
- [8] U. R. EVANS, «The Corrosion and Oxidation of Metals», Edward Arnold (Publishers) 1960.

RESUMO

Cinética da reacção do ião MnO_4^- com um permutador orgânico aniónico.

Neste trabalho estuda-se a fixação do ião permanganato na resina aniónica Dowex 21 K na forma OH sob condições diversas de concentração, temperatura e diâmetro de partícula sólida, e apresenta-se a discussão do ajuste dos resultados obtidos a dois modelos matemáticos difusionais.

ANTÓNIO M. D'A. ROCHA GONSALVES ^{a)}
ANA MARIA B. S. R. C. SANTOS COSTA ^{b)}
MANUEL F. G. S. COSTA ^{c)}

Departamento de Química,
Universidade d Lourenço Marques,
Lourenço Marques, Moçambique



COMPONENTES FENÓLICOS DO BÁLSAMO DE CAJU E SUAS APLICAÇÕES

Descreve-se um estudo cromatográfico do bálsamo de caju natural (BCN), fazendo-se ainda referência a uma primeira tentativa de selecção de cultivares com base em dados químicos. Indicam-se os primeiros resultados da tentativa de preparação de um tipo de verniz utilizando o bálsamo de caju industrial (BCI).

- a) Em comissão do Departamento de Química, Faculdade de Ciências e Tecnologia, Universidade de Coimbra, 3000 Coimbra, Portugal.
- b) Endereço actual: Laboratório Nacional de Engenharia e Tecnologia Industrial, LNETI, S. Pedro de Alcântara, 79, 1200 Lisboa, Portugal.
- c) Endereço actual: SOTINCO — Sociedade Fabril de Tintas de Construção — TINCO, Av. D. Carlos I, 42, 1200 Lisboa.

1 — INTRODUÇÃO

O cajueiro (*Anacardium occidentale*, L.) é uma planta originária do Brasil que foi introduzida na África e na Índia no séc. XVI. Sendo planta estimada pelos povos que primitivamente a conheceram por dela extraírem saborosos mantimentos e bebidas, o cajueiro mantém hoje aliada à capacidade de produtor de alimentos, a característica de ser uma fonte natural importante de compostos fenólicos.

Sendo o cajueiro cultivado em grande escala em Moçambique julgámos que o estudo dos seus componentes químicos e respectivos derivados se adequava como tópico a explorar por uma linha de investigação do Departamento de Química da Universidade de Lourenço Marques.

Deverá evidenciar-se que a química destes materiais vem a ser estudada desde há muito [3-7] e que dos trabalhos publicados alguns há de real valia. Atendendo porém a que os trabalhos mais relevantes são os publicados desde 1941 a 1953, admitimos a hipótese de serem possíveis actualizações significativas neste estudo. Julgámos ter oportunidade de realizar investigação pura orientando-nos para a detecção e caracterização de componentes menores não identificados ou para o estudo de sequências bio-sintéticas. Através deste trabalho podia incentivar-se simultaneamente o treino de técnicos e a exploração de métodos fundamentais para o apoio científico a indústrias primárias e de derivados ou ainda a estudos botânicos.

2 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

A cromatografia do bálsamo de caju natural (material viscoso contido em alvéolos do pericarpo duro da semente e que designaremos por BCN) em placa de sílica gel desenvolvida com uma mistura benzeno-acetato de etilo, mostra a existência de vários componentes na sua maior parte fenólicos, como se evidencia por revelação com um sal de diazónio (fig. 1A). De uma cromatografia em coluna de sílica gel eluída inicialmente com hexano e passando progressivamente a misturas contendo benzeno e finalmente acetato de etilo, o bálsamo é removido quantitativamente. Este resultado pare-

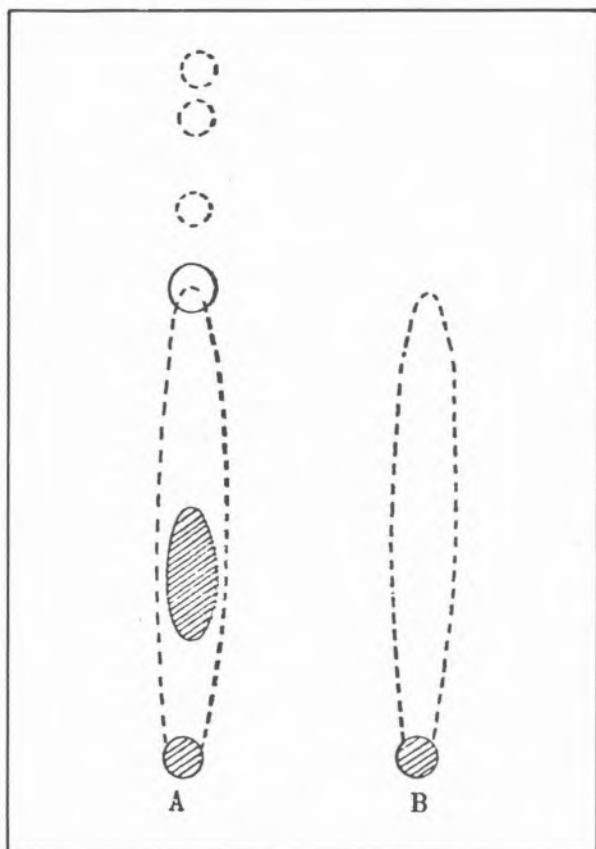
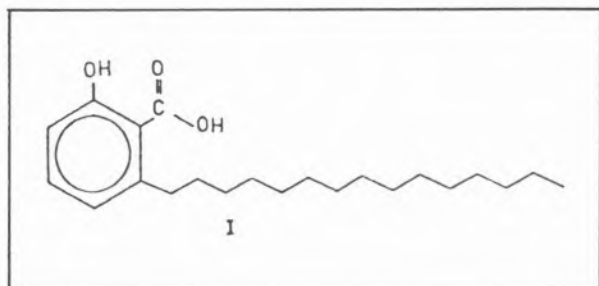


Fig. 1

A — Cromatografia em camada fina de componentes do BCN sobre sílica gel desenvolvida com benzeno-acetato de etilo (90:10) e revelada com um sal de diazónio

B — Padrão de AAN

ceu-nos surpreendente, pois não esperavamos que solventes de tão baixa polaridade fossem capazes de eluir da sílica o ácido anacárdico (AAN, I) composto previamente [4] descrito como componente

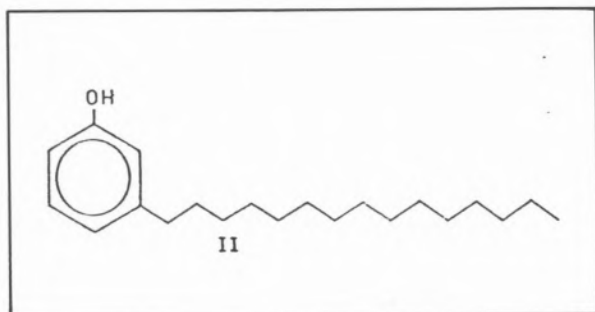


fundamental do BCN. Em trabalhos precedentes [7,8], nos quais o BCN tinha sido cromatografado em placas de sílica desenvolvidas com misturas benzeno-acetato de etilo e reveladas com sais de

diazónio, o AAN foi identificado como constituindo a mancha fixa localizada no ponto de aplicação da amostra. A diferença entre o resultado por nós obtido e essa situação em que o ácido carboxílico seria completamente retido merecia ser analisada, atendendo fundamentalmente a que o AAN foi previamente caracterizado como componente de BCN num magnífico trabalho [4] de determinação de estrutura por métodos clássicos, mas no qual foi isolado utilizando condições consideravelmente drásticas: tratamento prolongado a temperaturas elevadas em meio fortemente alcalino primeiro e ácido depois. A possibilidade de existência de um componente natural precursor do AAN parecia possível. Para esta hipótese contribuíam ainda os factos de o BCN apresentar uma banda de absorção no espectro de infravermelho que é um pouco marginal (1630 cm^{-1}) para o típico de ácidos carboxílicos e de parecer muito estável à descarboxilação por catálise ácida como talvez se não esperasse de um ácido *o*-hidroxi-benzóico. Podemos contudo confirmar que o AAN é efectivamente componente natural do BCN ao verificar que o composto isolado segundo o método descrito por Backer se comporta sobre uma placa de sílica desenvolvida com benzeno-acetato de etilo conforme se vê na fig. 1B. Forma uma mancha alongada e não se fixa ao ponto de aplicação como previamente descrito [7,8]. A estrutura do composto que foi inicialmente fundamentada em métodos químicos pode entretanto confirmar-se com base em dados espectroscópicos de UV, IV, RMN e espectrometria de massa, conforme descrito por outros autores [6] e por nós concordantemente observado. Confirmamos ainda que o AAN é efectivamente muito estável em meio ácido, pois não descarboxila mesmo quando submetido a refluxo em ácido trifluoroacético. A deficiente identificação da mancha correspondente ao AAN nos trabalhos precedentes deve ter sido consequência da baixa reactividade do composto relativamente à substituição electrofílica com os sais de diazónio. A presença de AAN só é vulgarmente distinguível em placas envelhecidas durante pelo menos 24 horas e por esse motivo a mancha correspondente a produtos de decomposição visível na origem terá sido identificada como sendo o ácido carboxílico. Verificamos que a detecção de AAN sobre as placas se faz mais convenientemente revelando-as com azul de bromofenol.

Nestas condições a revelação é imediata e o ensaio é ainda confirmativo da estabilidade do AAN sobre a sílica provando que a disposição em mancha alongada é resultante de um comportamento peculiar do composto e não de qualquer transformação lenta que ocorra durante o desenvolvimento.

Em trabalho precedente [6] de separação cromatográfica dos componentes do BCN sobre sílica, foi



utilizado como solvente de desenvolvimento uma mistura de éter de petróleo-éter-ácido fórmico (70:30:1) e nestas condições verificou-se que o AAN se deslocava de forma a originar uma mancha com $R_f = 0,76$, imediatamente à frente do seu produto de descarboxilação, o cardanol (II). Confirmámos este

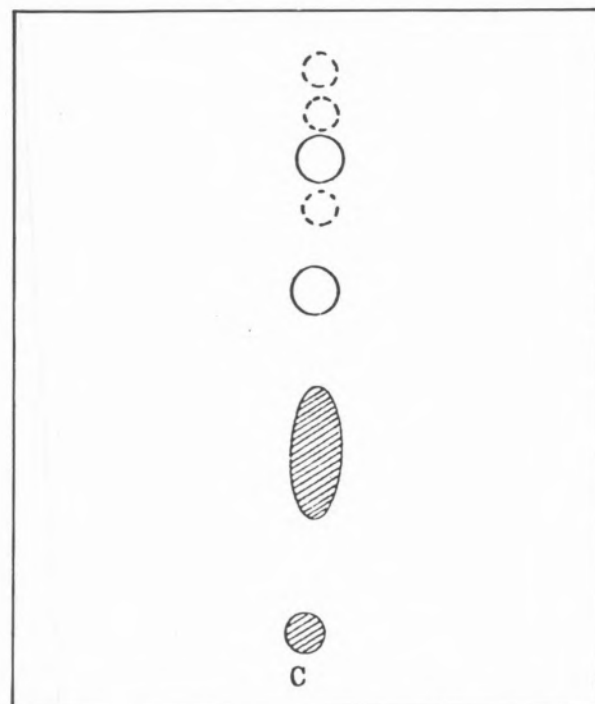
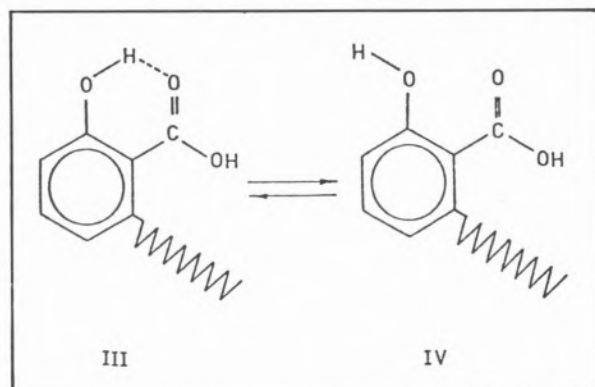


Fig. 2

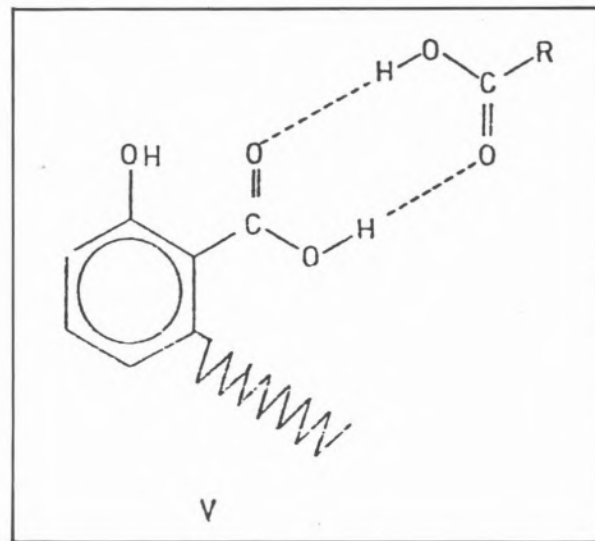
Cromatografia em camada fina do BCN sobre sílica gel, desenvolvida com hexano-éter-ácido fórmico (70:30:1)

comportamento e verificámos que a adição de 2% de ácido fórmico ou acético à mistura benzeno-acetato de etilo tem exactamente o mesmo efeito. O AAN desloca-se então como se se tratasse de um material de polaridade bastante baixa e é o único componente cujo R_f é afectado pela presença destas pequenas quantidades de ácido carboxílico no eluente (fig. 2).

Numa tentativa de racionalização do comportamento do AAN nas separações cromatográficas efectuadas, sugerimos que a mancha alongada sobre a sílica, resulta de equilíbrio estabelecido

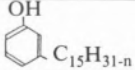
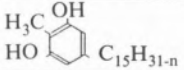
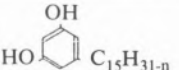
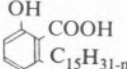


entre uma forma com ligação hidrogénio interna (III) que se desloca na placa e uma forma sem ligação hidrogénio interna (IV) que se fixa. A presença de pequenas quantidades de ácidos carboxílicos de



cadeia curta no solvente de desenvolvimento deve por sua vez levar à formação de «dímeros mistos» (V) aductos estes que possuindo elevada estabilidade se deslocam na sílica. Favorece esta hipótese o

Tabela 1

COMPONENTE	FÓRMULA DE ESTRUTURA	PRIMEIRA REFERÊNCIA NA LITERATURA
1. Componente de baixa polaridade	? (Fenólico)	TYMAN <i>et. al.</i> [6a] (1967)
2. Componente de baixa polaridade	? (N Fenólico)	TYMAN [6a] (1967)
3. ANACARDOL ou CARDANOL	 [4]	PILLAY [9] (1925)
4. 4-METIL-CARDOL	 [6d]	TYMAN [6a] (1967)
5. Novo componente	? (N Fenólico)	—
6. Novo componente	? (N Fenólico)	—
7. CARDOL	 [4]	STAEDLER [3] (1847)
8. ÁCIDO ANACÁRDICO	 [4]	STAEDLER [3] (1847)

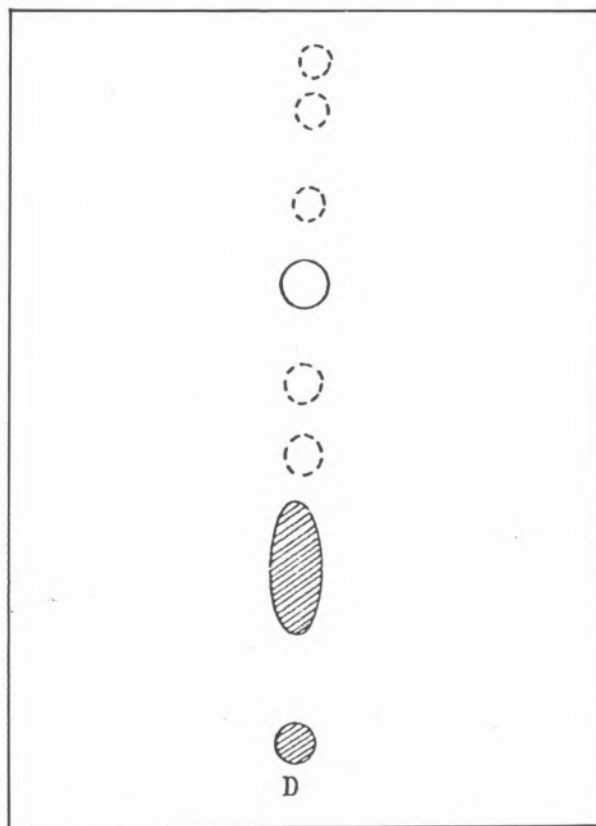


Fig. 3

Cromatografia em camada fina sobre sílica gel de BCN do qual foi removido o AAN. Desenvolvida com benzeno acetato de etilo e revelada com vapor de iodo

facto de que só o AAN é afectado pela presença de pequenas quantidades de ácidos carboxílicos que não alteram significativamente os R_f dos restantes componentes.

Sobre alumina, o AAN tem o comportamento típico dos ácidos carboxílicos e separa-se totalmente dos outros componentes do bálsamo. Isto permite a resolução da mistura constituinte do BCN impossível de conseguir com a sílica, pois como é evidente da observação da fig. 1A o AAN sobrepõe-se nesse adsorvente a quase todos os outros componentes. A mesma sobreposição se verifica numa cromatografia em coluna. Uma coluna de alumina pelo contrário retém totalmente o AAN e permite o enriquecimento da amostra do BCN nos restantes componentes. Colocando o material assim obtido numa placa de sílica e desenvolvendo com benzeno-acetato de etilo, obtém-se a separação que se mostra na fig. 3 depois de revelar a placa com vapor de iodo. Identificámos deste modo a presença de dois componentes que não haviam sido descritos em trabalhos precedentes e ainda de outros dois que embora referidos nunca foram identificados. Considerando a presença destes últimos compostos sumaria-se na tabela 1 o conhecimento actual sobre a composição do BCN[≠]. Este é naturalmente uma mistura mais complexa do que inicialmente se supunha e o AAN constitui cerca de 70 por cento dessa mistura.

Um ponto curioso relativo à presença dos dois novos componentes só agora identificados é que eles têm aparentemente interferido com as identificações dos restantes em trabalhos precedentes. No trabalho [6] de que resultou a identificação do 4-metil-cardol é afirmado especificamente que o composto não possui qualquer banda devida a grupos carbonilo no espectro de infravermelho antes de ser hidrogenado. A primeira amostra do composto por nós isolada muito embora parecesse cromatograficamente pura apresentava uma banda muito forte em 1730 cm^{-1} . Temos neste momento evidência de que o carbonilo pertence a um dos componentes 5 ou 6 da tabela 1, encontrando-se em curso o trabalho de caracterização desses compostos*.

Todos os trabalhos até aqui publicados sobre composição do BCN e todo o nosso estudo preliminar foi feito com material que só pode ser identificado como proveniente de frutos de origem mal definida. É contudo natural que interesse fazer o estudo de material proveniente de árvores seleccionadas. Não dispondo de elementos que permitissem a distinção botânica escolhemos plantas correspondentes a diferentes cultivares distinguíveis pelo vulgo. Foi possível deste modo isolar já um cultivar em que a composição química do bálsamo é aparentemente característica. Nesta não existe virtualmente o componente cardol e o grau de insaturação da cadeia lateral do seu AAN é consideravelmente diferente do típico na amostragem arbitrária. Este resultado é promissor quanto a possibilidade de identificação de variedades bem definidas, sendo possível que alguns dos componentes identificados na amostra não seleccionada sejam típicos de alguma das variedades. Este aspecto será considerado posteriormente.

Integrado dentro do plano de trabalho aqui descrito iniciámos o estudo de aspectos relativos à extracção e aplicação industriais do material em estudo. O

bálsamo de caju industrial (na literatura inglesa CNSL, mas que designaremos por BCI) difere do BCN essencialmente pelo facto de não conter AAN que é descarboxilado durante o processo extractivo convertendo-se em cardanol (II). Um primeiro problema a considerar está relacionado com o facto de que a indústria de caju se tem orientado fundamentalmente no sentido de criar condições que facilitam o descasque para obtenção de amêndoa comestível deixando como secundário o aproveitamento do bálsamo. Este é extraído por um processo de imersão dos frutos em bálsamo aquecido que permite a descarboxilação simultânea mas provoca também uma destruição apreciável. Os processos de purificação do BCI grosseiro obtido directamente da fritura são por sua vez bastante rudimentares e haveria interesse em melhorá-los. Iniciámos o estudo laboratorial da purificação por destilação de várias amostras de BCI verificando que destas só é possível recuperar cerca de 50 por cento de componentes voláteis. O restante material encontra-se num estado de polimerização considerável e não destila.

Das numerosas aplicações possíveis do BCI de que se poderá ter uma panorâmica resumida observando o quadro da fig. 4, pareceu-nos mais conveniente iniciar o estudo pela preparação de resinas do tipo fenol-formaldeído e esta nossa escolha parece justificada com base no facto de que já depois de iniciarmos o trabalho ter aparecido patenteada [10] por uma importante firma alemã uma resina desse tipo. O primeiro verniz que obtivemos, preparado a partir de resina fenólica produzida por polimerização do bálsamo industrial com paraformaldeído, permite a incorporação de pigmentos anticorrosivos e conseqüente preparação de primários com boa resistência a agentes químicos.

EXPERIMENTAL

As separações cromatográficas em coluna foram feitas sobre alumina Merck desactivada com 6% de água (Brockman grau III), ou sobre sílica gel BDH 60-120 mesh, activada a 100°C durante 16 horas antes de utilizada.

As cromatografias em camada fina foram feitas usando sílica ou alumina (Merck grau G). O solvente mais frequentemente usado foi uma mistura de 10% de acetato de etilo e 90% benzeno. A posi-

± Está perfeitamente estabelecido que o AAN [6c], o cardanol [6c], o cardol [6c] e o 4-metil-cardol [6d] naturais são constituídos por misturas dos compostos de cadeia alquílica totalmente saturada, de um monoeno, de um dieno e de um trieno. Verificámos este facto com as nossas amostras, mas não sendo essa característica fundamental para os aspectos aqui descritos desprezamos a sua discussão.

(*) A interrupção desta investigação em 1975, impediu-nos de completar este trabalho de caracterização.

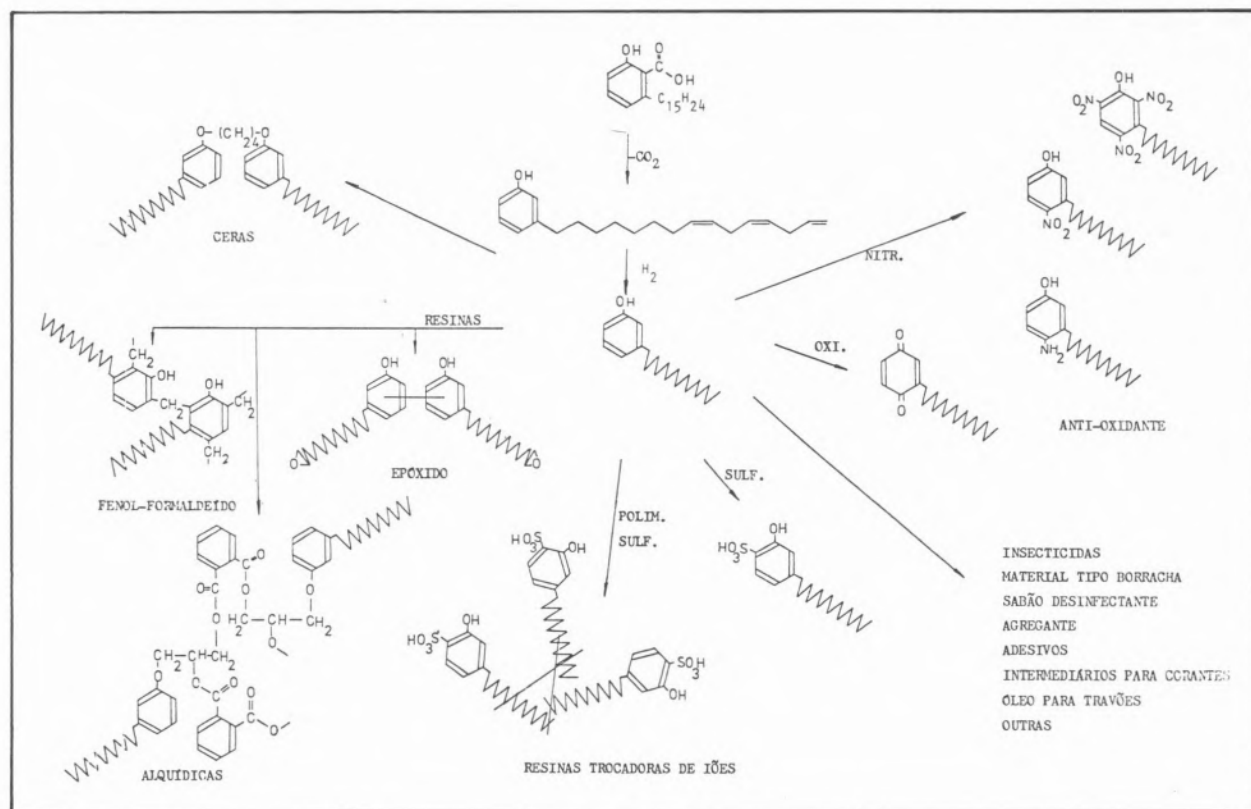


Fig. 4

Transformação do BCN em BCI e algumas possibilidades de aplicação deste último material

ção dos compostos incolores foi revelada por vapor de iodo, pulverização com uma solução de cloreto de diazo-*p*-nitro-benzeno (preparada misturando 25 ml de 0,3% *p*-nitroanilina em ácido clorídrico a 80% com 1,5 ml de nitrito de sódio a 5%) seguida de pulverização com solução de carbonato de sódio aquoso a 20%, ou ainda por pulverização com uma solução de azul de bromofenol.

Recebido Agosto, 1974

REFERÊNCIAS

- [1] Uma pequena parte deste trabalho foi submetida para publicação como nota: A. M. d'A. ROCHA GONÇALVES, A. M. B. R. C. SANTOS COSTA, *J. Chromatog.*, **104**, 225 (1975).
- [2] A. RAMALHO CORREIA, «A Industrialização da Castanha de Cajú», Tipografia Acadêmica, L. Marques, 1963.
- [3] STADELER, *Ann.* **63**, 137 (1847).
- [4] H. J. BACKER, N. H. HAACK, *Rec. Trav. Chim.*, **60**, 661 (1941).

- [5] B. LOEV, C. R. DAWSON, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 643 (1958) e referências aí citadas.
- [6] (a) J. H. P. TYMAN, L. J. MORRIS, *J. Chromatog.*, **27**, 287 (1967); b) J. H. P. TYMAN, N. JACOBS, *J. Chromatog.*, **54**, 83 (1971); c) J. H. P. TYMAN, *J. Chem. Soc., Perkin I* 1639 (1973); d) J. H. P. TYMAN, *Chem. Com.* 982 (1967).
- [7] B. G. K. MURTHY, M. A. SIVA SAMBAN, J. S. AGGARWALL, *J. Chromatog.*, **32**, 519 (1968).
- [8] T. W. HAMMONDS, *Analyst*, **91**, 401 (1966).
- [9] P. P. PILLAY, *J. Indian Chem. Soc.*, **12**, 226 (1935).
- [10] DOS 1770816: Chemische Werke Albert, Wiesbaden-Biebrich.

ABSTRACT

Phenolic Components from Cashew Nut Shell Liquid and their Applications

The chromatographic study of natural cashew nut-shell liquid (CNSL) is reported together with the first attempt to select cultivars making use of chemical data. The first results on the attempted preparation of a kind of varnish from industrial CNSL are also reported.

J. E. SIMÃO
Universidade do Minho
4700 Braga — Portugal

M. H. LOPES
J. DE O. CABRAL
Laboratório Ferreira da Silva, Faculdade de Ciências
4000. Porto — Portugal



VOLTAMMETRIC STUDIES OF VITAMIN K₃ IN ACID AQUEOUS SOLUTION (*)

The voltammetric behaviour of Vitamin K₃ in strongly acidic aqueous solution was studied. A change in mechanism with acidity was detected and rough values of the corresponding rate constants were estimated.

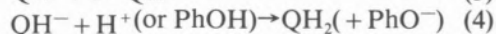
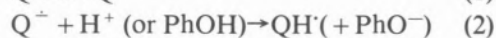
(*) Presented, in part, at the 3.º Encontro Nacional de Química, April, 1980 (Coimbra, Portugal)

1 — INTRODUCTION

It is well known that vitamin K₃ (abbreviated Q) exhibits a well-defined, two electron, quasi-reversible polarographic wave in aqueous methanol solutions for pH values between 3 and 10 [1-4].

In a previous paper [5] we reported the results of our study on the mechanism of the polarographic reduction of Q in aprotic solutions (anhydrous DMF) and the effect of adding increasing amounts of proton donors, HA, such as phenol and benzoic acid, to the medium.

We found that in the presence of small amounts of proton donors (low concentration of phenol in DMF) or aqueous media of pH > 2 the mechanism could be described by the equations



In DMF the one-electron reduction (1) is polarographically reversible. The protonation step (2) is responsible for the irreversible contribution to the total wave and seems to be the rate determining step.

This ECE mechanism might not be applicable in more acidic media, *i.e.*, in aqueous solutions of pH < 2.

We investigated this possibility by cyclic voltammetry and are now reporting our results.

2 — EXPERIMENTAL

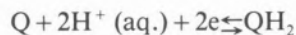
Voltammograms were recorded with a PAR 174 Polarographic Analyser outfitted with the PAR 175 Universal Programmer, the Houston Omnigraphic 2000 Recorder and the standard PAR hanging mercury drop electrode cell assembly. The latter included a Model 9323 hanging drop electrode, a saturated calomel reference electrode with bridge, a Pt counter electrode, and a purified N₂ purge tube. The cell assembly was thermostated at 25°C.

All chemicals were reagent grade and used as received. The relatively low solubility of Vitamin K₃ in water required the addition of 10% methanol to prepare solutions *ca.* 10⁻³ M in the substrate. The

supporting electrolyte was potassium nitrate; nitric acid was added to adjust the pH of the solutions. Measurements of pH were performed with a Beckman Model 4500 digital pH meter with manual temperature compensation. For lack of appropriate standards all pH values were rounded off to the nearest 0.01 pH unit.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 1 shows a series of typical voltammograms at different pH values. Only one reduction and one oxidation peak are observed; the cathodic peak corresponds to the total reduction reaction



and the anodic peak to the reverse oxidation reaction.

Although it is accepted that the reduction takes place in two steps, two one-electron peaks are not observed but only one two-electron peak, possibly because the second electron enters immediately after the protonation of the radical anion formed by the transfer of the first electron from the mercury cathode to the substrate. Since protonation is a fast reaction in very acidic medium, *i.e.*, very low pH values, for the voltage scan rates used the two electronations are practically simultaneous.

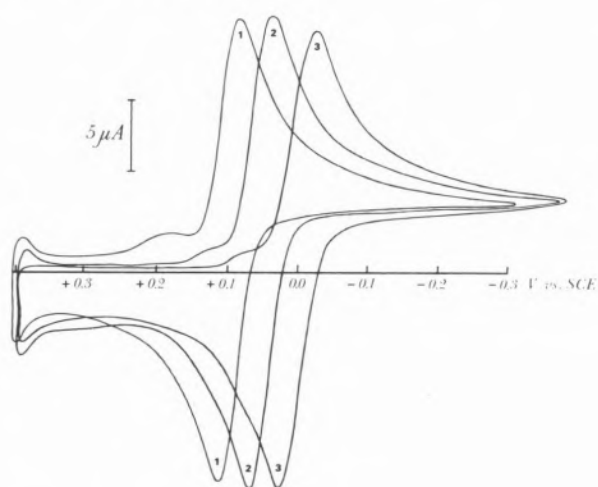


Fig. 1

Cyclic voltammograms of 10^{-3} M Vitamina K_3 in water/methanol (90:10) at a hanging mercury drop electrode. Scan rate: $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$; supporting electrolyte: 0.5 M KNO_3 ; plus HNO_3 ; (1) $\text{pH} = 0.71$, (2) $\text{pH} = 1.47$, (3) $\text{pH} = 2.30$.

From the voltammograms of fig. 1 it can be seen that the separation in anodic and cathodic peak potentials is slightly greater than for a reversible reaction. In fact, for a reversible process theory predicts that

$$E_{p_{c/2}} = E_{p_a} = E^{\circ} + \frac{0.028}{n} \text{V}$$

$$E_{p_{a/2}} = E_{p_c} = E^{\circ} - \frac{0.028}{n} \text{V}$$

from which

$$\Delta E_p = E_{p_a} - E_{p_c} = E_{p_{c/2}} - E_{p_{a/2}} = \frac{56}{n} \text{mV}$$

Therefore, for $n=2$ one should find $\Delta E_p = 28 \text{ mV}$ for a reversible process. Since the experimental values fall within $46\text{--}50 \text{ mV}$, the process can only be considered quasi-reversible.

The voltammograms also show that both the cathodic and anodic peak potentials change with pH and that the profile of the cathodic sweep varies with pH whereas the anodic does not.

In fig. 2 it is shown how E_{p_c} varies with pH. As the pH decreases, E_{p_c} is displaced to more positive potentials but the variation is not linear. At higher pH values the change is *ca.* 75 mV/pH unit and this is slightly greater than the 59 mV/pH expected for

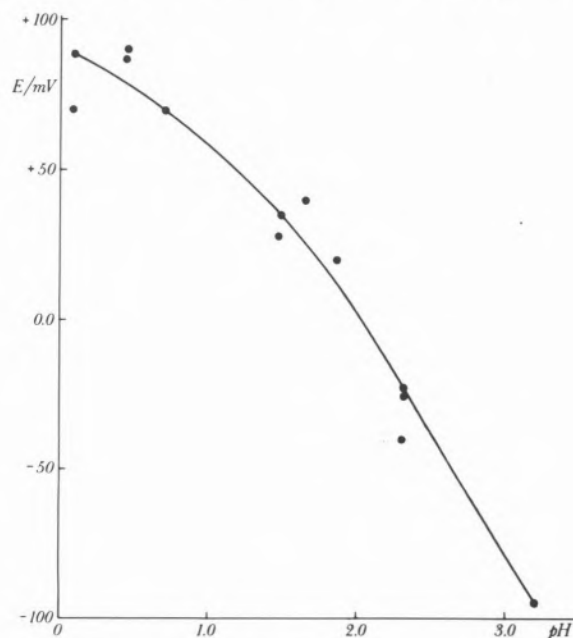


Fig. 2

Plot of E_{p_c} (mV) vs. pH.

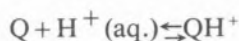
protonation with two protons; at intermediate pH values the slope becomes *ca.* 30 mV/pH, which corresponds to the involvement of one proton; finally, at very low pH values the curve shows a tendency to level off, *i.e.*, the E_{pc} seems to become independent of pH.

A slope greater than 59 mV/pH for pH > 2 can be explained by the uncertainty in pH values. As a matter of fact, the solutions were not buffered and the reduction process requires the loss of two protons; therefore, the pH at the electrode-solution interface would be higher than the pH measured in the bulk of the solution. Taking this into account, the point at pH = 3.18 should be displaced somewhat to the right, thus «correcting» the slope of the line.

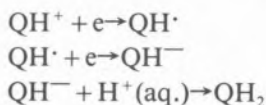
The dependence of E_{pc} on pH is consistent with the existence of two different reduction mechanisms, one that takes place at pH values greater than *ca.* 1.5 and the other at lower pH values.

In the first case, the ECE mechanism previously mentioned is quite acceptable, because the rate-determining step would be the protonation of the radical anion and the change of E_{pc} with pH would be 59 mV/pH.

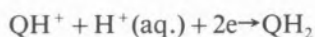
In the second case, since a very low pH implies a high concentration of $H^+(aq.)$, the substrate could very well have been previously protonated



and this acid-base reaction would be followed by



giving the total reaction



In this hypothesis the change of E_{pc} with pH would be 30 mV/pH, as it is experimentally observed.

Owing to the protonation equilibrium which precedes the electron transfer, the transition from one scheme to the other would take place somewhere between pH 1.5 and pH 0.5, approximately. Although convincing evidence is lacking, we believe that at pH = 0 all the vitamin is in the protonated

form, QH^+ , and, in consequence, E_{pc} becomes independent of pH.

Since the electrochemical process can be considered quasi-reversible, the separation between anodic and cathodic peak potentials allows an estimation of the rate constant for electron transfer by the method of NICHOLSON [6], which is based on a correlation between the above-mentioned peak separation, ΔE_p , and a function, Ψ , whose approximate expression

$$\Psi \cong 28.8 \times \frac{k_s}{v^{1/2}}$$

gives a practical relation between the rate constant k_s ($cm.s^{-1}$) and the sweep rate v ($volt.s^{-1}$); Ψ can be obtained from ΔE_p by a graphical method.

The calculated values of k_s for different sweep rates are rather scattered and are pH-dependent, as shown in fig. 3. The reasons for this scattering are probably the following: i) uncertainties in measurements; ii) accumulation of experimental errors; iii) approximate character of the expression for the estimation of k_s .

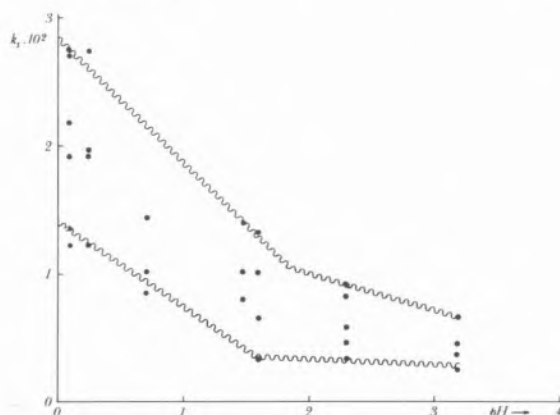


Fig. 3
Plot of k_s ($cm.s^{-1}$) vs. pH.

In spite of the appreciable unreliability of the results, fig. 3 clearly shows that the k_s values fall in two separate regions with a break at a pH value of *ca.* 1.5. This fact is consistent with the proposed change in mechanism as very high acidities are approached.

In conclusion, the reduction of vitamin K₃ in acid aqueous solutions is a quasi-reversible reaction which follows an ECE mechanism, with a rate constant of the order of $5 \times 10^{-3} cm.s^{-1}$, at pH ≥ 1.5 , and a CE mechanism, with k_s of the order of $2 \times$

$\times 10^{-2} \text{ cm.s}^{-1}$, at lower pH values; at intermediate pH values, there will be a transition from one mechanism to the other. It can also be noticed that the values estimate for k_s lie within the range (2×10^{-2} - $5 \times 10^{-5} \text{ cm.s}^{-1}$) generally accepted for a quasi-reversible polarographic wave [7].

Whenever the voltage range was extended to more positive potentials, more than two peaks appeared, as shown in fig. 4.

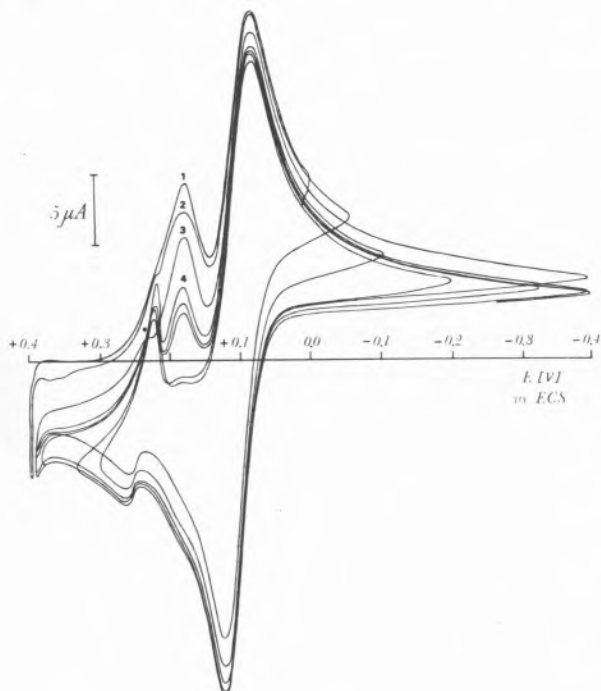


Fig. 4

Cyclic voltammograms of 10^{-3} M Vitamin K_3 in water/methanol (90:10) at hanging mercury drop electrode. Scan rate: 100 mV.s^{-1} ; supporting electrolyte: 0.5 M KNO_3 plus HNO_3 to $\text{pH} = 0.45$. Consecutive cycles numbered 1 to 4

At $+0.40 \text{ V vs. SCE}$ in a nitric acid medium with $\text{pH} = 0.45$, the oxidation of mercury from the electrode predominantly to Hg(I) can occur. This oxidation takes place during the anodic sweep and the resulting mercury(I) ions are reduced during the cathodic sweep, thus giving rise to a sharp peak characteristic of a fast reduction. That oxidation, however, is much slower, thus giving rise to a band instead of a peak. The position and origin of this cathodic peak was confirmed by the addition of mercury(I) ions to the test solution; an increase in the intensity of that peak was observed, as expected.

Fig. 4 also shows the occurrence of cathodic peaks at slightly less positive potentials. It is remarkable that:

- i) there are no corresponding anodic peaks nor even bands;
- ii) the intensity decreases from one cycle to the next (numbered from 1 to 4 in the figure) until it becomes practically constant and with a very small value.

Since methanol was used to increase the solubility of vitamin K_3 in aqueous media, if the methanol contained formaldehyde as an impurity its reduction could explain the occurrence of this peak of decreasing intensity from cycle to cycle. As a matter of fact, an increase in the proportion of methanol also increased the intensity of the peak but, on the other hand, it was shown by gas chromatography that the formaldehyde content of the solvent was practically negligible. Consequently the presence of formaldehyde could not have its origin in the solvent and thus it could only be the result of the anodic oxidation of methanol. This oxidation is found to be a slow reaction even in comparison with the time scale of the sweep rate. Otherwise we could not explain the decrease in intensity from cycle to cycle. After a certain number of cycles one could accept that a kind of steady-state concentration was reached and, as a consequence, the intensity would become practically constant.

This oxidation will undoubtedly be affected not only by the nitric acid medium but also by the range of the applied potential. It can be seen in fig. 4 that for the two cycles which did not go beyond $+0.30 \text{ V vs. SCE}$ the intensity of the formaldehyde peak becomes only a trace.

Received 17. November. 1980

ACKNOWLEDGMENTS

We thank Instituto Nacional de Investigação Científica for financial assistance (CIQ-UP, Linha 3). J. E. S. also thanks the Universidade do Minho for all the facilities granted.

REFERENCES

- [1] R. NICHOLSON *Anal. Chem.*, **37**, 1351. (1965)
- [2] J. C. VIRÉ & G. J. PATRIARCHE, *Analisis*, **6**, 395. (1978)
- [3] G. J. PATRIARCHE *et al.*, *J. Electroanal. Chem.*, **104**, 147 (1979)

- [4] K. TAKAMURA, M. SAKAMOTO, Y. HALAKAWA, *Anal. Chim. Acta*, **106**, 261 (1979)
- [5] J. SIMÃO, J. O. CABRAL, M. H. LOPES, *Rev. Port. Quím.*, **21**, 113 (1979)
- [6] R. S. NICHOLSON, *Anal. Chem.*, **37**, 1351 (1965); RALPH N. ADAMS, «Electrochemistry at Solid Electrodes», MARCEL DEKKER, Inc., New York p. 147. (1980)
- [7] P. DELAHAY, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 1430 (1953)

RESUMO

Estudo voltamétrico da vitamina K₃ em Meio Aquoso Ácido

Estudou-se, por voltametria cíclica, o comportamento da Vitamina K₃ em meio aquoso fortemente ácido em ácido nítrico. Verificou-se uma variação do mecanismo electroquímico de oxidação-redução com a acidez do meio e avaliou-se a ordem de grandeza das respectivas velocidades específicas.

T. LUCAS
F. CARREIRA
M. R. BERMEJO**
M. GAYOSO

Departamento de Química Inorgánica.
Faculdade de Química.
Centro Coordinado do C.S.I.C.
Universidade de Santiago de Compostela.
Galicia. España.



TIX₃ FRENTE A BASES DE DIFERENTE DUREZA. 1* ESTUDIO DA ESTABILIZACION DOS COMPLEXOS

Estúdiate a interacción dos TIX₃ (X = Cl, Br, I) con TPPO (óxido de trifenilfosfina), bases onde o átomo dador (O, S, Se) posúe diferente dureza. Prepáranse os complexos e se estudian as súas propiedades físicas características así como o seu comportamento en disolución e conductométrico. Inténtase racionalizar o comportamento observado.

1 — INTRODUCCION

Dende que DUMAS no 1862 [1] describiu o peculiar comportamento do talio é moita a investigación que se ten realizado sobre iste elemento, LEE [2] recolle os aspectos mais sobranceiros da súa química.

A química do Talio (III) presenta dificultades para a súa estabilización pero consíguese estabilizar por medio de procesos dador-aceptor como indica WALTON [3] nunha importante revisión. Téñense preparado complexos con ligandos onde o átomo dador e osíxeno (amidas, éteres, óxidos de amina...) [4-6] nitróxeno (aminas aromáticas e alifáticas...) [7-9] enxofre [5,9] e fósforo [10]. Coñécense, igualmente os ions (TIX_{4+n})^{(l+n)-} estabilizados con catións voluminosos [11].

Compre suliñar que o Tl(III) se estabiliza fundamentalmente con dadores fortemente electronegativos: N, O, X. Este feito ven probablemente condicionado, como ten discutido SCHMULBACH [12]; porque nos compostos así formados é onde: 1.º a enerxía do enlace dador-aceptor mais contribúe á estabilización e 2.º o elevado poder oxidante do Tl(III) non é dabondo como para oxidar ao átomo dador, e desestabilizar ao complexo. Este feito parece ser contrario ao principio de simbiose de JORGENSEN [13] por canto que o Talio(III) considérase un ácido blando [2, pax. 49 e 14] na terminoloxía de PEARSON [15].

Parecía pois interesante comprobar si nos haluros de Talio(III) existe unha tendencia a se estabilizar con bases duras ou blandas. Para realizar dito estudio tiñamos que buscar ligandos estruturalmente relacionados onde somentes variara a dureza do átomo dador. Seleccionamos para o seu estudio derivados de trifenilfosfina; TPPO (óxido de trifenilfosfina), TPPS (sulfuro de trifenilfosfina) e TPPSe (seleniuro de trifenilfosfina). Algúns distes aductos foron xa, ocasionalmente citados na bibliografía [4,9,16], pero ningún deles foi especificamente estudiado.

* Comunicación presentada ao «3.º Encontro Nacional de Química»; 10B31.

** Autor a quen a correspondencia débese enviar

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REACTIVOS

Oxido e sulfuro de trifenilfosfina (Fluka) utilizáronse logo de se recrystalizar en benceno. Seleniuro de trifenilfosfina (Ega) foi utilizado sin recrystalización. Cloruro e bromuro de Talio(I) (Merck), para síntese, usáronse na preparación dos correspondentes TlX₃ seguindo o método de COTTON [4]. Os disolventes foron todos purificados seguindo os métodos habituais.

2.2 — PREPARACIÓN DOS COMPLEXOS

Todos os complexos se prepararon en ausencia de humidade i en atmósfera de nitróxeno e se manexaron en material de cierre esmerilado.

A preparativa dos complexos fíxose seguindo o traballo de COTTON [4] e utilizando cantidades de reactivos que permitiran obter 2-3g de produto. Así, nos complexos TlCl₃.2D e TlBr₃.2D se partiu de 3-4 mmoles (≈ 1 g) de TlX e logo de se clarar ou bromar, en acetonitrilo, se adicionou sobor dunha disolución que contiña 8 mmoles dos dadores, nos disolventes indicados, o rendimento foi superior ao 75% en todos os casos.

Na preparativa do Tl(I₃)₃.3TPPO pártese de 3 g. do TlBr₃.2TPPO (≈ 3 mmoles) e se lle adiciona 3,2g de NaI; obtense uns 3g. de complexo con rendimento cercano ao 70%.

Na preparación do Tl(I₃)₃.TPPS, pártese de 1,9g. de TlCl₃.2TPPS e logo de lle añadir 1,6g. de NaI, obtemos cáseque 1g. do complexo con rendimento do 60%.

TlCl₃.2TPPO e TlBr₃.2TPPO

Preparáronse adicionando unha disolución do dador en acetonitrilo, na relación axeitada, sobre unha disolución recentemente preparada do TlX₃ no mesmo disolvente. Os sólidos obtidos se recrystalizaron en acetonitrilo i etanol respectivamente e finalmente se secaron ao vacío. Obtivéronse uns cristais moi bons.

TlCl₃.2TPPS

Preparóuse como no caso anterior pero adicionando a disolución do aceptor sobre unha disolución do dador en benceno. O precipitado formado non se

poido recrystalizar e foi lavado repetidas veces con porcións de acetonitrilo, benceno i éter(*). Finalmente se secou a vacío e se gardou nun pesafiltros.

TlCl₃.2TPPSe

Preparóuse adicionando unha disolución do aceptor en acetonitrilo sobre outra do dador en benceno. Esta última disolución débese usar recentemente preparada dado que se descompón con o paso do tempo. A adición realízase gota a gota pero debe ser rápida para evitar que a disolución do dador se altere. Fórmase un precipitado coor amarelo, filtrase ao rematar a reacción, e se lava con benceno i éter secando a vacío suave e analizándono rapidamente.

TlBr₃.TPPSe

Os intentos realizados para a súa preparación seguindo a ruta do TlCl₃.2TPPSe conduciu á preparación de sólidos de composición non estequiométrica e que variaban co tempo. O composto con estequiometría 1:1 se preparou partindo dunha disolución do TlBr₃ en acetonitrilo que se conxela con nitróxeno líquido e sobre ela añádese a disolución en benceno de TPPSe. No erlenmeyer quedan dúas capas sólidas perfectamente diferenciadas que se deixan a temperatura ambiente para que reaccionen lentamente. En canto as capas en contacto escomezan a se fundir reaccionan formándose un sólido amarelo. Se deixan reaccionar sin que os produtos reaccionantes superen os 0°C. O sólido formado se filtra se lava con benceno i éter e finalmente se seca ao vacío e se analiza con rapidez.

TlI₃.3TPPO

Se prepara partindo dunha disolución de TlBr₃.2TPPO en acetona e se lle engade, gota a gota, unha disolución de NaI en alcohol-auga; aparece un precipitado que separado da un 71,19% de Tl que cor-

* TlCl₃.2TPPS non se poido recrystalizar porque nos disolventes habituais, sofria descomposición. Como, doutra banda, os resultados analíticos eran correctos non se insistiu na procura de novos disolventes e somentes se procedeu a lavar os complexos preparados con disolventes habituais.

responde a $TlBr$ (71,89%). Na disolución laranxa, ao evaporar a vacío o disolvente, libérase un sólido que se recristaliza en alcohol.

A fórmula do composto suxire ser $Tl(I_3)_3 \cdot 3TPPO$.

$TlI_9 \cdot TPPS$

Se prepara como no caso anterior partindo de $TlCl_3 \cdot 2TPPS$. Ao igual que antes se forma $TlCl$ e da disolución, ao evaporar a vacío, se liberta un sólido roxo que se lava con acetona i éter e se seca ao vacío. A fórmula estequiométrica do complexo suxire ser $Tl(I_3)_3 \cdot TPPS$.

2.3 — ANALISE

Carbono e hidróxeno determináronse nun aparato Perkin-Elmer modelo 240. Cloro, bromo e iodo, se determinaron potenciométricamente nun potenciómetro Metrohm E-336 usando $AgNO_3$ como axente valorante. Como disolvente utilizouse acetona ou HNO_3 a pH 3,5-5. En algúns casos de determinación de bromocomplexos e sobre todo os de iodo foi necesario preparar as disolucións dos complexos usando o método de disgregación na bomba Parr.

Talio se determinou complexométricamente usando AEDT 0,01 M con disolución metanólica de PAN [17] como indicador. No caso dos iodocomplexos, as veces non saen os análises debido a que en medio ácido $Tl(III)$ redúcese a $Tl(I)$ por ioduro. Nestes casos se tratou o complexo con HNO_3 concentrado e quente hastra desaparición dos vapores de iodo;

logo deixase enfriar e se precipita o $Tl(I)$ como $TlCl$, para, finalmente, oxidar todo o $Tl(I)$ a $Tl(III)$ con nítrico e valorar.

2.4 — MEDIDAS EXPERIMENTAIS

As masas moleculares dos complexos medíronse en benceno ou metanol, según as solubilidades, utilizando un Dampfdruck-Osmometer Knauer, que mide presións de vapor, conectado a un medidor electrónico de temperatura Knauer.

As conductividades molares de disolucións 10^{-3} M en acetonitrilo, a $25^\circ C$, medíronse nun conductímetro WTW, tipo LF-3, provisto dunha célula especial tipo TL A, que permite traballar na ausencia de humidade. As variacións da conductividade molar, ca raíz cuadrada da concentración, se midiron có mesmo aparato.

As restantes características físicas dos complexos se mediron con aparatos convencionais e se resumen na táboa 1.

3 — DISCUSIÓN DOS RESULTADOS

Para discutir a estabilidade relativa dos aductos preparados compre estudar por separado os complexos con $TPPSe$ dos formados con $TPPO$ e $TPPS$.

Dos complexos preparados con $TPPSe$ tense que decir que son inestábeis e que incluso se descompoñen ao aer con facilidade sendo o complexo $TlBr_3 \cdot TPPSe$, se cave, mais inestabel, todavía. Estudiáronse, nos dous complexos, logo dunha semán de

Taboa 1
Composición e propiedades físicas características dos complexos preparados

Compostos	Coo	$P_f^\circ C$	Analise %				Λ_M^{**}	M^{***}
			C	H	Tl	X		
$TlCl_3 \cdot 2TPPO$	Branco	196	48,73(49,89)*	3,31(3,46)	22,55(23,57)	12,89(12,28)	26	435(868)
$TlCl_3 \cdot 2TPPS$	Amarelo	300	47,74(48,06)	3,16(3,33)	22,61(22,73)	10,27(11,84)	31	320(900)
$TlCl_3 \cdot 2TPPSe$	Amarelo	300	—	—	20,43(20,58)	9,42(10,73)	—	—
$TlBr_3 \cdot 2TPPO$	Verdoso	170	42,37(43,19)	2,68(3,00)	20,28(20,43)	22,87(23,97)	29	312(1000)
$TlBr_3 \cdot TPPSe$	Amarelo	300	—	—	26,60(26,03)	28,13(30,53)	—	—
$TlI_9 \cdot 3TPPO$	Laranxa	243	28,57(29,72)	1,73(2,06)	9,60(9,37)	49,30(52,38)	195	—
$TlI_9 \cdot TPPS$	Roxo	69	13,37(13,16)	0,75(0,91)	10,85(10,56)	57,35(59,04)	590	—

* Os valores teóricos se dan entre as paréntese

** Concentración 10^{-3} M en CH_3CN . ($ohm^{-1}cm^2 \cdot mol^{-1}$)

*** Masas moleculares determinadas en metanol. Os valores teóricos se dan entre as paréntese

preparados, os compostos resultantes da descomposición. Observouse a presenza de selenio, de TlX e de cloro ou bromo, de modo que, moi probablemente, o proceso de descomposición pódese resumir:



A pesares da rapidez na descomposición os complexos TlX₃·nTPPSe se poden preparar, coincidindo parcialmente ca observación de MALHOTRA [9], si ben a estequiometría do seu complexo é diferente da por nos obtida. Ademais dos datos analíticos existe evidencia espectral de que os complexos TlX₃·nTPPSe son xenuinos e aínda que os espectros Raman non se poideron rexistrar, por descompoñer o laser aos compostos, os espectros IR, con pobre resolución, permiten observar desplazamentos de 15-10 cm⁻¹ na banda asignada por BROWN [18] como ν(P-Se).

A inestabilidade mostrada por estes complexos pódese entender si se ten en conta que, aínda cando o enlace dador aceptor Tl-Se debía ser termodinamicamente estable por se tratar dun enlace «blando-blando» [15], xa JORGENSEN [13] fixo notar como non parece correcto considerar ao Tl(III) como moi blando; por outra banda o elevado poder oxidante do Tl(III) fará que, no enlace Tl-Se, seña capaz de oxidar ao pouco electronegativo selenio pasándono a Se(0) e reducíndose él a Tl(I), tal e como suxire Schmulbach. Nos complexos de selenio é como si o proceso redox, no enlace, dominara sobre a estabilización termodinámica do mesmo e o resultado é a desestabilización.

Os complexos formados cós ligandos TPPO e TPPS son de maior estabilidade; si ben os bromocomplexos son menos estábeis que os clorocomplexos. Ademais parece como si os complexos con TPPS foran un chisco menos estábeis que os de TPPO o que se pon de manifesto na imposibilidade para preparar o complexo TlBr₃·nTPPS a pesares dos esforzos realizados.

A razón da meirande estabilidade dos complexos con TPPO pódese entender si temos en conta que: 1.º o proceso redox carece de interés ao seren o osíxeno fortemente electronegativo e 2.º no TPPO, por seren o átomo dador duro, e polo principio de simbiose [13], endurecerá ao Tl(III) transformándose nun enlace, duro-duro. No caso dos complexos TPPS o proceso Redox é máis desfavorable e por

por outra banda nin o enlace é blando-blando ni duro-duro, ficando nunha situación intermedia.

Os complexos con TPPO e TPPS son bastante estábeis, incluso ao aer non sofren hidrólise con facilidade.

A solubilidade dos complexos presenta as seguintes peculiaridades: 1.º solúbeis en disolventes polares (acetonitrilo, acetona, alcool...) menos solúbeis en disolventes apolares (ciclohexano, dioxano, benceno... etc). 2.º Os clorocomplexos son máis solúbeis que os bromocomplexos e estes que os iodocomplexos, 3.º Os complexos de selenio se descomponen con gran facilidade en calisquer disolvente formando o típico espello do selenio metal. As «masas moleculares» dos complexos solúbeis en metanol se recollen na Taboa 1. Todos mostran unha forte disociación neste disolvente o que é concordante có comportamento de similares complexos moleculares de Tl(III) [11,19]. A masa molecular do TlCl₃·2TPPO, determinada en benceno (660), indica unha menor disociación o que coincide có valor obtido por COTTON [4].

Se estúdiou a variación da conductividade molar fronte à raíz cuadrada da concentración e se observa que os cloro e bromocomplexos teñen comportamento típico de electrolitos débiles (fig. 1) sendo

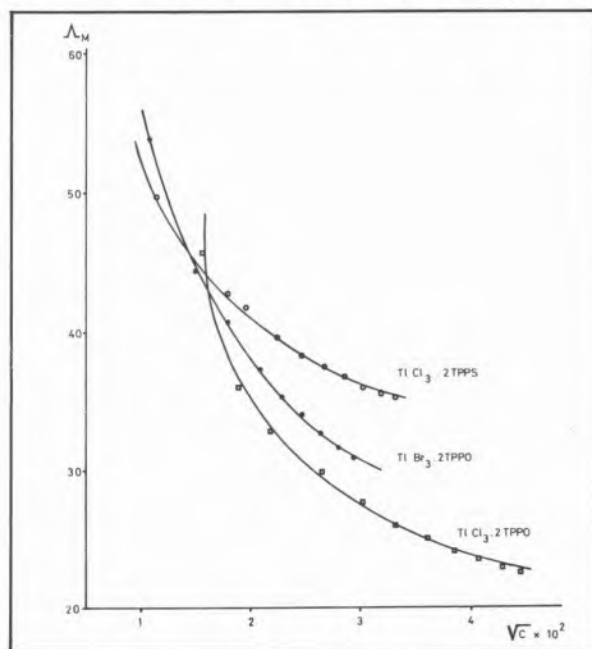


Fig. 1

Variación da conductividade molar en acetonitrilo dos complexos TlCl₃·2TPPO, TlCl₃·2TPPS, TlBr₃·2TPPO, coa raíz cuadrada concentración

concordante cō comportamento dos aductos moleculares de talio [11,19]. Os iodocomplexos, ao contrario, presentan comportamento típico de electrolitos fortes (fig. 2).

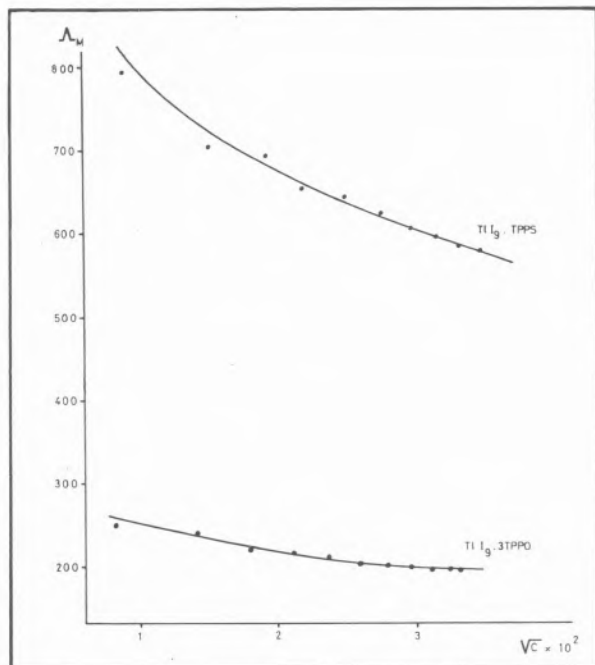
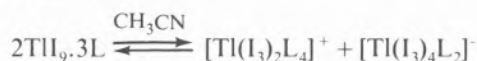


Fig. 2

Variación da condutividade molar en acetoniitrilo dos complexos $TlI_9.3TPPO$ e $TlI_9.TPPS$, coa raíz cuadrada da concentración

Os valores da condutividade molar medida a concentración $10^{-3}M$ en acetoniitrilo (Táboa 1) indican que os cloro e bromocomplexos se trata de non electrolitos, seguindo a revisión de GEARY [20], e son concordantes con os valores da bibliografía. Estes valores da condutividade non sofren variación ostensibel cō tempo.

O valor da condutividade para $TlI_9.3TPPO$ suxire que se trata dun electrolito 1:1 e que en acetoniitrilo se encontra:



No complexo $TlI_9.TPPS$, que vimos se trataba dun electrolito forte, presenta un valor tan alto da condutividade que Geary suxire se trate dun electrolito 1:4, o que se podería entender si, en acetoniitrilo, tivera lugar o proceso:



Recibido 17. Outubro. 1890

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. B. A. DUMAS, J. PELOUZE, H. ST. C. DEVILLE, *C. R. Acad. Sc.*, **55**, 866 (1862).
- [2] A. G. LEE, «The Chemistry of Tellurium» Topic in Inorganic and General Chemistry. 1.º Ed., Elsevier (1971).
- [3] R. A. WALTON, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 1 (1971).
- [4] F. A. COTTON, B. F. G. JOHNSON, R. M. WING, *Inorg. Chem.*, **4**, 502 (1965).
- [5] K. C. MALHOTRA, BALKRISHAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 387 e 1523 (1977).
- [6] A. SANCHEZ, J. BRAVO, J. S. CASAS, J. SORDO, M. GAYOSO, Comunicación presentada ao «3.º Encontro Nacional de Química» 10P18; Coimbra (1980) (pendiente de publicación).
- [7] G. J. SUTTON, *Aust. J. Chem.*, **11**, 120 (1958).
- [8] R. A. WALTON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2875 (1970).
- [9] K. C. MALHOTRA, BALKRISHAN, *Ind. J. Chem.*, **14A**, 869 (1976).
- [10] V. OZIMEC, T. J. SMITH, R. A. WALTON, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **38**, 363 (1977).
- [11] R. A. WALTON, *Inorg. Chem.*, **7**, 640 (1968).
- [12] C. D. SCHMULBACH, *Inorg. Chem.*, **4**, 1232 (1965).
- [13] C. K. JORGENSEN, *Inorg. Chem.*, **3**, 1201 (1964).
- [14] E. C. TAYLOR, A. MCKILLOP, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 338 (1970).
- [15] R. E. PEARSON, *Science*, **151**, 172 (1956).
- [16] M. J. FRAZER, W. GERRARD, TWAITS, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 637 (1963).
- [17] F. BERMEJO, A. PRIETO, «Aplicaciones analíticas del AEDT y similares»; 1.º Ed., Santiago de Compostela (1960).
- [18] D. L. BROWN, J. HILL, C. RICHARD, *J. Less-Comm. Metals*, **20**, 57 (1970).
- [19] M. V. CASTAÑO, A. SANCHEZ, M. R. BERMEJO, M. GAYOSO, Comunicación presentada ao «3.º Encontro Nacional de Química»; 10B2.3; Coimbra (1980) (pendiente de publicación).
- [20] W. J. GEARY, *Coord. Chem. Rev.*, **7**, 81 (1971).

SUMMARY

The interaction of TlX_3 ($X = Cl, Br, I$) with TPPO (triphenylphosphine oxide), TPPS (triphenylphosphine sulfide) and TPPSe (triphenylphosphine selenide), bases on the fact that the donor atom (O, S, Se) has a different hardness has been studied. The complexes have been prepared and their physical properties characteristics as well as their behaviour in solution and conductometric conditions has also been studied. An attempt has been made to rationalize their behaviour.

T. LUCAS
F. CARREIRA
M. R. BERMEJO**
M. GAYOSO

Departamento de Química Inorgánica.
Faculdade de Química
Centro Coordinado do C.S.I.C.
Universidade de Santiago de Compostela
Galicia — España.



TlX_3 FRENTE A BASES DE DIFERENTE DUREZA. II*. ESTUDIO ESPECTROSCOPICO I ESTRUCTURAL

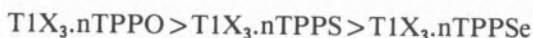
Estúdiáanse os complexos $TlCl_3 \cdot 2TPPO$, $TlCl_3 \cdot 2TPPS$ e $TlBr_3 \cdot 2TPPO$, sendo TPPO — óxido de trifenílfosfina — e TPPS — sulfuro de trifenílfosfina —, por medio da espectroscopia electrónica — uv — e vibracional — ir, raman —. Este estudio espectral permítenos suxerir unha estrutura «bpt» cos ligandos en posición «trans» para os complexos.

* Comunicación presentada ao «3.º Encontro Nacional de Química»; 10B3.1, Coimbra. Portugal (1980).

** Autor a quen a correspondencia débese enviar.

1 — INTRODUCCION

Pretendíamos nun artigo anterior [1] comprobar si os haluros de Talio (III) se estabilizaban mellor con bases blandas ou, polo contrario, seleccionaban bases duras como parecía indicar a bibliografía [2-4]. Preparáronse os complexos con bases de diferente dureza (TPPO, TPPS e TPPSe) e se chegou á conclusión de que o orde decrecente de estabilidade era:



esta ordenación correspondía ao feito experimental e coincidía ca bibliografía; mais era contraria á opinión de TAYLOR [5] de que os compostos de Tl(III) eran aínda máis blandos que os de Tl(I) e, seguindo as ideas de PEARSON [6], o enlace máis estable sería o blando-blando. A anterior controversia foi discutida en outro traballo [1] e os compostos preparados presentan estequiometría $TlX_3 \cdot nL$ existindo como dice WALTON [3], unha grande variedade de estruturas para dita estequiometría.

No presente traballo inténtase estudar a posible estrutura que mostran os complexos preparados na interacción dos TlX_3 ($X = Cl, Br$) con TPPO (óxido de trifenílfosfina) e TPPS (sulfuro de trifenílfosfina), pretendéndose aportar nova información que poda contribuir á resolución das dúbidas existentes.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Todas as preparacións e manipulacións se fixeron en caixa seca e baixo atmósfera de nitróxeno.

REACTIVOS

Todos os reactivos se prepararon e utilizaron como se discute en [1]. Nas medidas espectrofotométricas no uv se utilizou acetonitrilo de calidade espectroscópica.

PREPARACIÓN DOS COMPLEXOS E ANÁLISE

Os complexos se prepararon seguindo o método de COTTON [2]. A unha disolución (0,01 M) do aceptor en acetonitrilo se adiciona outra do dador (0,02 M) no mesmo disolvente. O produto resultante da reacción se recristaliza e o rendimento non é inferior ao 80%. Mais detalles da preparativa se discutiron xa [1].

As análise de carbono e hidróxeno se determinaron nun aparato Perkin-Elmer modelo 240; os halóxenos se determinaron potenciométricamente e o metal volumétricamente con AEDT [7].

MEDIDAS EXPERIMENTAIS

Os aparatos utilizados no estudo das características físicas dos complexos se indicaron con anterioridade [1]. Os espectros electrónicos se rexistraron nun Beckman DB-GT e os máximos espectrais se fixaron con meirande precisión utilizando un Beckman DU. Os espectros ir se rexistraron nun Perkin-Elmer 180, operando en nujol, con ventanas de NaCl ($4.000\text{--}600\text{ cm}^{-1}$) e polietileno ($600\text{--}180\text{ cm}^{-1}$). Os espectros Raman se rexistraron nun espectrofotómetro Jarrell-Ash 25-300, utilizando un laser de He-Ne de 125 mW, a zona rexistrada foi a mesma que no IR. Os espectros dos ligandos se rexistraron e se compararon cos dados na bibliografía [9] sendo concordantes.

3 — DISCUSIÓN DOS RESULTADOS

Se intentou a realización do estudo espectral de todos os compostos preparados en [1]; pero os complexos con TPPSe non deron bons resultados evidenciando descomposición. O estudo presente quedou limitado aos complexos $\text{TlCl}_3\cdot 2\text{TPPO}$, $\text{TlCl}_3\cdot 2\text{TPPS}$ e $\text{TlBr}_3\cdot 2\text{TPPO}$.

O estudo dos espectros electrónicos dos complexos citados permítenos comprobar a existencia de tres zonas perfectamente diferenciadas: a) Zona próxima aos 230 nm con bandas finas e altos ϵ , b) Zona sobre 270 nm, mais ancha e con valores de ϵ inferiores, c) Zona sobre 306 nm, moi ancha e con ϵ notablemente inferiores.

Táboa 1
Espectros electrónicos, en acetónitrilo, dos complexos

Composto	a)					
	$\lambda_{1\text{max}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{2\text{max}}$	$\log \epsilon$	$\lambda_{3\text{max}}$	$\log \epsilon$
TPPO	226	3,52	270	3,37	306	3,11
$\text{TlCl}_3\cdot 2\text{TPPO}$	235	4,00	—	—	—	—
$\text{TlBr}_3\cdot 2\text{TPPO}$	230	3,96	272	3,57	—	—
TPPS	232	3,49	260	3,17	306	3,00
$\text{TlCl}_3\cdot 2\text{TPPS}$	238	4,00	—	—	—	—

a) λ en nm.

Débase destacar que os cloro-complexos se caracterizan por presentar unha única banda estreita e con alto coeficiente de extinción a 235-238 nm, que logo decae monótonamente envolvendo ás outras bandas. Os bromocomplexos presentan igual comportamento na zona de λ baixa; pero presenta un notable reforzamiento no valor de ϵ para a banda característica do ligando na zona dos 270 nm; probablemente dito reforzamiento esté relacionado con un desplazamiento de la banda de transferencia de carga. As rexións de 270 a 360 nm son características do ligando e se ven pouco alteradas no proceso de complexación.

A zona característica do enlace dador-aceptor é a dos 235 nm con coeficientes de extinción altos ($10^4\text{ l}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$); esta situación é característica dos complexos de TlX_3 como discute GALINOS [8].

I.R.

As asignacións do espectro vibracional dos ligandos TPPO e TPPS atópanse ben documentadas [9, 10] e anteriores estudos de complexos de estos ligandos mostran que se producen desplazamientos característicos, hacia números de onda menores, do modo $\nu(\text{P}=\text{Z})$ perfectamente indentificados nos espectros IR [11, 12]. Ditos desplazamientos interprétanse como debidos á variación da multiplicidade do enlace P-Z como consecuencia da formación do novo enlace Z-Tl [13, 14].

Na Táboa 2 se recollen as frecuencias de vibracións mais características dos ligandos e os complexos preparados; a nomenclatura usada nas asignacións e a dada por WIFFEN [15]. A meirande parte das bandas dos ligandos non sofren desplazamientos superiores a $\pm 10\text{ cm}^{-1}$ cando se coordinan, daí que os espectros pódanse adecuadamente explicar en términos de modos dos ligandos lixeiramente alterados, na súa posición, pola coordinación co metal. O único modo que varía notoriamente, como consecuencia da formación do novo enlace, é a $\nu(\text{P}=\text{Z})$ que se despraza uns 40 cm^{-1} (cando Z é O) e 35 cm^{-1} (si Z é S). Ditos desplazamientos son concordantes cós valores dados na bibliografía, para metais moi semellantes a Talio, caso do Hg(II) , Sb(III) e Sn(IV) [10, 9, 16] e son o resultados da formación do novo enlace dador-aceptor.

As asignacións da zona baixa do espectros se realizou comparando os espectros dos $\text{TlCl}_3\cdot 2\text{L}$ e

Táboa 2
Frecuencias ir e raman mais significativas dos ligandos e dos complexos (1200-180 cm⁻¹).

Asignacións	TPPO	TlCl ₃ .2TPPO	TlBr ₃ .2TPPO	TPPS	TlCl ₃ .2TPPS
ν (P-O) ir	1.187mf	1.145mf	1.150mf		
r	1.185mf	1.143mf	1.156m		
$a\beta$ (C-H) ir	1.180mf	1.180mf	1.180m	1.170m	1.183m
$c\beta$ (C-H) ir	1.160h	1.168h	1.165h	1.132m	1.159m
q(X-sens) ir	1.120f	1.123f	1.117f	1.102f	1.108f
q'(X-sens) ir	1.090m	1.087m	1.084m	1.097f	1.100f
$d\beta$ (C-H) ir	1.070m	1.072m	1.067m	1.063m	1.070h
ν (P-S) ir				638f	603mf
r				635m	603m
t(X-sens) ir	455m	462m,447m	468m,452m	480m	476m
ν (Tl-Cl) ir		307f			307mf,300h
r		314d,291f			298d
ν (Tl-Z) ir		295h	296m		259m
r		295m	300d		259d
ν (Tl-Br) ir			216mf		
r			217mf,214m,200mf		

mf = moi forte;

f = forte;

m = media;

d = débil;

h = hombro

TlBr₃.2L e utilizando como referencia outros complexos semellantes coñecidos da bibliografía [17, 18].

As bandas ν (Tl-X) son fortes aparecendo dúas bandas IR e dúas Raman nas proximidades de 300 cm⁻¹ para TlCl₃.2L e unha IR xunto con tres Raman cerca de 210 cm⁻¹ para TlBr₃.2L. Dita situación é concordante cos resultados de WALTON e KARAYANNIS [3, 19].

Na asignación das bandas ν (Tl-Z) é preciso notar a forte discrepancia existente entre os datos da bibliografía [10, 20, 21], que leva a situar a ν (M-O) entre 450 e 300 cm⁻¹ aproximadamente. Chegándose a encontrar valores moi diferentes para o mesmo composto preparado por autores diferentes [20, 21]. A nosa asignación se fixo considerando os datos antes citados e observando as bandas que non cambian de forma nin posición ao pasar dos clorocomplexos aos bromocomplexos; aparecen nunha posición un tanto baixa pero é coincidente ca derradeira asignación feita por TAYLOR [10] para ν (Hg-O).

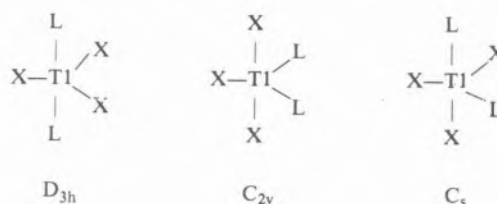
E moito coñecido [3] as posibles estereoquímicas dos complexos dos TlX₃; mais de todas elas: monómeras (iónicas ou moleculares), dimeras (iónicas ou moleculares) ou polímeras; as mais probables son as monómeras bipiramidal trigonal, a dímica ou a polímera, segundo WALTON [3].

Dado que os estudos conductométricos [1] descartan a presenza de formas iónicas en disolución, po-

demus admitir que non existen no sólido; isto confirmase no espectro vibracional, pois aínda que no espectro IR aparece unha banda a 200 cm⁻¹ é moi débil e está presente no ligando; non aparece a banda a 350 cm⁻¹, característica do ν (Tl-Br) no ion TlBr₂L₂⁺. Isto lévamos a descartar as posibles formas iónicas.

Unha estrutura dímica octaédrica implicaría un espectro con dous tipos de bandas ν (Tl-X)- as dos enlaces terminais e os pontes- tal e como discuten KARAYANNIS [19] e MALHOTRA [22]. O feito de que os nosos espectros vibracionais sexan moi simples, sin dúas clases de ν (Tl-X), lévanos a descartar como posibles as estruturas dimeras. Por último dicir que os estudos de masas moleculares así como os estudos en disolución fan pouco probabel a presenza de formas poliméricas superiores nos complexos, como xa temos discutido [1].

O anteriormente discutido lévanos a postular para os nosos complexos unhas estruturas de especies monómeras coas seguintes simetrías locais no entorno do átomo central.



Para as estruturas indicadas as vibracións activas no IR e Raman debían de ser as recollidas na Táboa 3.

Táboa 3

Vibracións activas no IR e Raman para as estruturas indicadas

	$\nu(\text{T1-X})$	$\nu(\text{T1-X})$		$\nu(\text{T1-Z})$	
		IR	Raman	IR	Raman
T1X ₃ .2L	D _{3h}	e'	a' + e' 1	a'' 2	a' 1
T1X ₃ .2L	C _{2v}	2a ₁ + b ₁	2a ₁ + b ₁	a ₁ + b ₂	a ₁ + b ₂
T1X ₃ .2L	C _s	2a ₁ + a''	2a' + a''	2a'	2a'

Analizando o número das bandas, a relación de intensidades ir/raman e a actividade das tensións recollidas na táboa anterior, podemos decir:

1º) Si a estrutura dos complexos fora C_{2v} ou C_s, os espectros ir e raman debían parecer moito no número e na intensidade das bandas.

2º) Os espectros dos compostos con estrutura C_{2v} ou C_s son abondo complicados, como temos comprobado nos complexos T1X₃.BDFOE e T1X₃.BDFSE [23] onde BDFOE é 1,2-bis(óxido de difenilfosfina)etano e BDFSE é 1,2-bis(sulfuro de difenilfosfina)etano, ambos ligandos bidentados e quelatantes que forzosamente ocuparán posicións *cis*.

Dado que os espectros ir e raman do presente traballo difieren notablemente dos preparados con BDFOE e BDFSE e como, por outra parte, os espectros IR e Raman son notablemente diferentes entre si na súa forma e intensidade; podemos concluir que a estrutura mais probabel é a de disposición bipyramidal trigonal «*trans*» con simetría puntual D_{3h}.

Recibido 6. Novembro. 1980.

BIBLIOGRAFIA

- [1] T. LUCAS, F. CARREIRA, M. R. BERMEJO, M. GAYOSO, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 108 (1980).
- [2] F. A. COTTON, B. F. G. JOHNSON, R. M. WING, *Inorg. Chem.*, **4**, 502 (1965).
- [3] R. A. WALTON, *Coord. Chem. Rev.*, **6**, 1 (1971).
- [4] K. C. MALHOTRA, J. BALKRISHAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1523 (1977).
- [5] E. C. TAYLOR, A. MCKILLOP, *Acc. Chem. Res.*, **3**, 338 (1970).
- [6] R. E. PEARSON, *Science*, **151**, 172 (1956).
- [7] F. BERMEJO, A. PRIETO, «Aplicaciones analíticas del AEDT y similares»; 1º Ed. Santiago de Compostela (1960).
- [8] A. G. GALINOS, D. SOTIRIPOULOS, *Monatsh. Chem.*, **109**, 259 (1978).
- [9] S. MILICEV, D. HADZI, *Inorg. Chim. Acta*, **21**, 201 (1977). S. MILICEV, *Spectrochim. Acta* **30A**, 255 (1974).
- [10] K. TAN, M. J. TAYLOR, *Inorg. Nucl. Chem. Letters*, **16**, 337 (1980).
- [11] G. A. RODLEY, D. M. L. GOODGAME, F. A. COTTON, *J. Chem. Soc.*, 1499 (1965).
- [12] S. MILICEV, D. HADZI, *Inorg. Nucl. Chem. Letters.*, **7**, 745 (1971).
- [13] F. A. COTTON, R. D. BERNES, E. T. BANNISTER, *J. Chem. Soc.*, 2199 (1960).
- [14] D. J. PHILLIPS, S. Y. TYREE, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1806 (1961).
- [15] D. H. WHIFFEN, *J. Chem. Soc.*, 1350 (1956).
- [16] M. J. FERNÁNDEZ CID, M. P. PAZOS PÉREZ, J. SORDO, J. S. CASAS, M. GAYOSO, (pendiente de publicación).
- [17] A. SÁNCHEZ, J. BRAVO, J. S. CASAS, J. SORDO, M. GAYOSO, (pendiente de publicación).
- [18] J. P. CLARK, V. M. LANGFORD, C. J. WILKINS, *J. Chem. Soc. (A)*, 792 (1967).
- [19] N. KARAYANNIS, C. MIKULSKI, M. STROCKO, L. PYTLEWSKI, M. LABES, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 2629 (1970).
- [20] J. E. DAVIES, D. A. LONG, *J. Chem. Soc. (A)*, 2050 (1968).
- [21] P. G. HARRISON, B. C. LAME, J. J. ZUCKERMAN, *Inorg. Chem.*, **11**, 1537 (1972).
- [22] K. C. MALHOTRA, J. BALKRISHAN, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 387 (1977).
- [23] M. V. CASTAÑO, M. R. BERMEJO, M. GAYOSO, (pendiente de publicación).

ABSTRACT

The complexes T1Cl₃.2TPPO, T1Cl₃.2TPPS and T1Br₃.2TPPO, where TPPO — triphenylphosphine oxide — and TPPS — triphenylphosphine sulphide — are studied by electronic (uv) and vibrational — ir, raman — spectroscopy. This spectral study of the complexes suggests a «*bpt*» structure with «*trans*» positioned ligands.

CÉSAR A. N. VIANA
LÍDIA M. P. C. ALBUQUERQUE
RAQUEL M. C. GONÇALVES

Centro de Electroquímica e Cinética
da Universidade de Lisboa (I.N.I.C.)
Instituto de Investigação Bento da Rocha Cabral,
Calçada Bento da Rocha Cabral, 14
1200 LISBOA — PORTUGAL



MÉTODO ESTATÍSTICO APLICADO À CINÉTICA DE REACÇÕES DE 1.^a ORDEM

1 - Desenvolvimento teórico e a sua aplicação à metanólise do cloreto de butilo terciário

Estuda-se a aplicação da análise de regressão linear simples e múltipla à cinética de reacções de 1.^a ordem. Analisam-se duas espécies de grandezas, nomeadamente,

- i) Constantes de velocidade e respectivos desvios padrão;*
- ii) Diversas funções termodinâmicas de activação e respectivos desvios padrão.*

O método estatístico desenvolvido foi aplicado aos resultados cinéticos experimentais da reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol.

1 — INTRODUÇÃO

A análise estatística constitui uma questão fulcral para a interpretação dos resultados cinéticos, bem como para definir o significado de muitos outros resultados experimentais em todos os domínios da Química. Deve notar-se, no entanto, que é fundamental saber como aquela análise funciona para que seja possível aplicá-la correctamente aos problemas específicos [1-3].

Para que uma análise estatística seja de confiança é necessário, em primeiro lugar, que ela seja aplicada a um número adequado de valores experimentais distribuídos de modo a cobrirem um largo intervalo das variáveis independentes.

Tal assunto tem requerido, nos últimos anos, a atenção de vários investigadores. Em particular, referem-se os trabalhos recentes de ROBERTSON [4, 5], HYNE [6], GONÇALVES [7] e ALBUQUERQUE [8] sobre cinética de reacções solvólíticas.

Neste artigo, depois de um estudo estatístico pormenorizado sobre a cinética de reacções de 1.^a ordem, aplica-se o método resultante a valores, obtidos por VIANA [9], para a reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol. Determinam-se constantes de velocidade, funções termodinâmicas e respectivos desvios padrão. Entenda-se, no entanto, que não é objectivo deste artigo discussões sobre o significado físico-químico de funções termodinâmicas de activação, embora se reconheça a importância desses estudos.

2 — DESENVOLVIMENTO TEÓRICO

2.1 — MÉTODO ESTATÍSTICO APLICADO AO CÁLCULO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE

Para o cálculo da constante de velocidade macroscópica de uma reacção de 1.^a ordem, k , existem vários métodos. Todos se baseiam na obtenção de valores experimentais da concentração, ou de qualquer outra grandeza proporcional a esta, de um reagente ou produto, λ , a vários tempos, t_i , durante o decurso da reacção. Os métodos mais usados, o de GUGGENHEIM [10, 11] e o de «time-lag» [11-13], baseiam-se na análise de valores obtidos a intervalos de tempo constante, Δt , tendo a vantagem de não ser necessário determinar os

valores inicial, λ_0 , e final, λ_∞ , das espécies reagentes. Os métodos atrás referidos conduzem, respectivamente, às seguintes expressões:

$$\ln(\lambda_{t_i + \Delta t} - \lambda_{t_i}) = \ln(\lambda_\infty - \lambda_0) + \ln(1 - e^{-k\Delta t}) - kt_i \quad (1)$$

$$\lambda_{t_i} = \lambda_\infty(1 - e^{-k\Delta t}) + \lambda_{t_i + \Delta t} e^{-k\Delta t} \quad (2)$$

Para a determinação gráfica das constantes de velocidade aplica-se uma análise de regressão linear pelo método dos mínimos quadrados [14], para ajustar a melhor linha ao conjunto de pares de pontos (y_i, x_i) que, de acordo com as equações (1) e (2), estão relacionados linearmente ($y_i = a + bx_i$).

Na aplicação deste método, para simplicidade de cálculo, admite-se que:

- i) As incertezas experimentais manifestam-se somente nos valores da variável dependente.
- ii) Cada distribuição do valor da variável dependente para um dado valor da variável independente é do tipo gaussiano.
- iii) As incertezas para os valores da variável dependente são todas iguais.

Com este método estatístico a determinação dos parâmetros da linha recta seleccionada é feita mini-

mizando a soma dos quadrados dos resíduos, χ^2 , (Tabela 1, equação (3)).

A minimização de χ^2 relativamente a \hat{a} e a \hat{b} conduz às expressões (4) e (5) da Tabela 1.

A incerteza associada às observações experimentais, dando uma medida da sua dispersão, vem dada pela expressão (6) (Tabela 1) a partir da qual se podem determinar as variâncias dos parâmetros \hat{a} e \hat{b} (expressões (7) e (8) Tabela 1).

Dado que as constantes de velocidade das reacções são calculadas indirectamente, isto é, a partir de equações que envolvem certas grandezas que podem apresentar incertezas, a sua precisão também tem de ser determinada indirectamente, fazendo uma análise de propagação de erros [14]. Assim, tendo por base as equações para a constante de velocidade obtidas dos métodos de Guggenheim e de «time-lag» que são, respectivamente,

$$k = -\hat{b} \quad (9)$$

e

$$k = \ln \hat{b} / \Delta t \quad (10)$$

obtêm-se as expressões para o desvio padrão da constante de velocidade calculada:

$$\sigma_k = \sigma_{\hat{b}} \quad (\text{método de Guggenheim}) \quad (11)$$

Tabela 1
Equações relativas à regressão linear simples pelo método dos mínimos quadrados

$$\chi^2 = \left[\sum_{i=1}^N (y_i - \hat{a} - \hat{b}x_i) / (\sigma_i^2) \right]^2 \quad (3)$$

$$\hat{a} = \left(\sum_{i=1}^N x_i^2 \sum_{i=1}^N y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N x_i y_i \right) / \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \quad (4)$$

$$\hat{b} = \left(N \sum_{i=1}^N x_i y_i - \sum_{i=1}^N x_i \sum_{i=1}^N y_i \right) / \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \quad (5)$$

$$\sigma^2 = \sigma_i^2 - \sum_{i=1}^N (y_i - \hat{a} - \hat{b}x_i)^2 / (N - 2) \quad (6)$$

$$\sigma_{\hat{a}}^2 = \sigma^2 \sum_{i=1}^N x_i / \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \quad (7)$$

$$\sigma_{\hat{b}}^2 = N\sigma^2 / \left[N \sum_{i=1}^N x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^N x_i \right)^2 \right] \quad (8)$$

N — Número de pares de pontos

\hat{a}, \hat{b} — Valores estimados da ordenada na origem e do coeficiente angular, respectivamente

σ_i — Desvio padrão de y_i

$\sigma_{\hat{a}}, \sigma_{\hat{b}}$ — Desvios padrão de \hat{a} e de \hat{b} , respectivamente

e

$$k_m = \sigma_b / \Delta t \bar{b} \quad (\text{método de «time-lag»}) \quad (12)$$

Esta equação só é válida desde que $\sigma_b/\bar{b} \ll 1$. Com vista à determinação do valor mais provável da constante de velocidade efectuam-se, usualmente, várias experiências nas mesmas condições de concentração, temperatura e pressão. Sempre que os desvios padrão associados às diversas constantes de velocidade não difiram apreciavelmente, o que geralmente sucede, usa-se a média simples:

$$k_m = \sum_{i=1}^n k_i / n \quad (13)$$

sendo n o número de determinações de k.

A equação (14)

$$dk_m = \sum_{i=1}^n |k_i - k_m| / n \quad (14)$$

permite obter uma medida da dispersão do valor mais provável da constante de velocidade, dk_m ,

desde que se use um “número mínimo” de valores experimentais.

2.2 — MÉTODO ESTATÍSTICO APLICADO AO CÁLCULO DAS FUNÇÕES, TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO

Tendo um conjunto de medidas de constantes de velocidade de uma reacção a diferentes temperaturas e pressões, é possível, a partir do logaritmo daquelas grandezas e das suas derivadas, em ordem à temperatura e/ou à pressão, determinar funções termodinâmicas de activação (Tabela 2).

No que respeita a $\Delta G^{0\neq}$, o seu valor obtém-se directamente a partir das constantes de velocidade (equação 15)), sendo o seu desvio médio dado pela expressão:

$$d\Delta G^{0\neq} = RT dk_m/k_m \quad (16)$$

Tabela 2
Funções termodinâmicas de activação

$$\Delta G^{0\neq} = -RT \ln K^{\neq} = -RT \ln \left(\frac{h}{k} \frac{k}{T} \right) \quad (15)$$

- $\Delta G^{0\neq}$ — Variação da energia de Gibbs padrão de activação
- $\Delta V^{0\neq}$ — Variação do volume padrão de activação
- $\Delta S_p^{0\neq}$ — Variação da entropia padrão de activação a pressão constante
- $\Delta H^{0\neq}$ — Variação da entalpia padrão de activação
- $\Delta K^{0\neq}$ — Variação da compressibilidade isotérmica padrão de activação
- $\Delta C_p^{0\neq}$ — Variação da capacidade calorífica padrão de activação a pressão constante
- R — Constante dos gases
- T — Temperatura absoluta
- K^{\neq} — Constante de “pseudo” equilíbrio de activação
- h — Constante de Planck
- k — Constante de Boltzman
- P — Pressão

Tabela 3
Equações que relacionam a constante de velocidade com a temperatura e com a pressão

Autores (Ref.)	Equação	Funções termodinâmicas de activação	Desvio padrão das funções
Arrhenius [15]	$\ln k = A + BT$ (17)	$\Delta H^{0\neq} = -R(B + T)$ $\Delta S_p^{0\neq} = R[\ln(h/k) + A - 1 - \ln T]$ $\Delta C_p^{0\neq} = -R$	$\sigma_{\Delta H^{0\neq}} = -R\sigma_B$ $\sigma_{\Delta S_p^{0\neq}} = R\sigma_A$ $\sigma_{\Delta C_p^{0\neq}} = 0$
Everett e Wynne-Jones [16]	$\ln k = A + B/T + C \ln T$ (18)	$\Delta H^{0\neq} = R[T(C - 1) - B]$ $\Delta S_p^{0\neq} = R[\ln(h/k) + A + C - 1 + (C - 1) \ln T]$ $\Delta C_p^{0\neq} = R(C - 1)$	$\sigma_{\Delta H^{0\neq}} = R(T^2\sigma_C^2 + \sigma_B^2 - 2T\sigma_B\sigma_C)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta S_p^{0\neq}} = R[\sigma_A^2 + (1 + \ln T)^2\sigma_C^2 + 2(1 + \ln T)\sigma_A\sigma_C]^{1/2}$ $\sigma_{\Delta C_p^{0\neq}} = R\sigma_C$
Harned e Robinson [17]	$\ln k = A + B/T + CT$ (19)	$\Delta H^{0\neq} = R[CT - 1] - B]$ $\Delta S_p^{0\neq} = R[\ln(h/k) + A - 1 + 2CT - \ln T]$ $\Delta C_p^{0\neq} = R(2CT - 1)$	$\sigma_{\Delta H^{0\neq}} = R(T^4\sigma_C^2 + \sigma_B^2 - 2T^2\sigma_B\sigma_C)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta S_p^{0\neq}} = R(\sigma_A^2 + 4T^2\sigma_C^2)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta C_p^{0\neq}} = 2RT\sigma_C$
Wold e Ahlberg [18, 19]	$\ln k = A + B/T + C/T^2$ (20)	$\Delta H^{0\neq} = -R(B + 2C/T + T)$ $\Delta S_p^{0\neq} = R[\ln(h/k) + A - 1 - C/T^2 - \ln T]$ $\Delta C_p^{0\neq} = R(2C/T^2 - 1)$	$\sigma_{\Delta H^{0\neq}} = R(\sigma_B^2 + 4\sigma_C^2/T^2 + 4\sigma_B\sigma_C/T)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta S_p^{0\neq}} = R(\sigma_A^2 + \sigma_C^2/T^4 - 2\sigma_A\sigma_C/T^2)^{1/2}$ $\sigma_{\Delta C_p^{0\neq}} = 2R\sigma_C/T^2$
Laidler e Burris [20]	$\ln k = a + bP$ (21)	$\Delta V^{0\neq} = -RTb$	$\sigma_{\Delta V^{0\neq}} = -RT\sigma_b$
Golinkin, Laidlaw e Hyne [21]	$\ln k = a + bP + cP^2$ (22)	$\Delta V^{0\neq} = -RT(b + 2cP)$	$\sigma_{\Delta V^{0\neq}} = RT(\sigma_b^2 + 4P^2\sigma_c^2 + 4P\sigma_b\sigma_c)^{1/2}$

Tabela 4
Equações relativas à regressão linear múltipla pelo método dos mínimos quadrados

$Y = a_0 + \sum_{j=1}^n a_j X_j$	(23)
$Y - \bar{Y} = a_1(X_1 - \bar{X}_1) + a_2(X_2 - \bar{X}_2) + \dots + a_n(X_n - \bar{X}_n)$	(24)
$\hat{A} = U^{-1} V$	(25)
$\hat{a}_0 = \bar{Y} - \sum_{j=1}^n \hat{a}_j \bar{X}_j$	(26)
$M = \sum_{i=1}^N (Y_i - \hat{Y}_i)^2 U^{-1} / (N - n - 1)$	(27)
$\sigma_{\hat{a}_0}^2 = \sum_{j=1}^n \sigma_{\hat{a}_j}^2 \bar{X}_j^2 + 2 \sum_{j=1}^{n-1} \sum_{i=1}^n \sigma_{\hat{a}_j, \hat{a}_i}^2 \bar{X}_j \bar{X}_i \quad (1 > j)$	(28)
$\sigma_{\hat{a}_0, \hat{a}_j}^2 = -\sigma_{\hat{a}_j}^2 \bar{X}_j - \sum_{i=1}^{j-1} \sigma_{\hat{a}_j, \hat{a}_i}^2 \bar{X}_i \quad (1 \neq j)$	(29)

a_0, a_j — Coeficientes da regressão
 X_j — Funções de variáveis independentes
 \bar{Y}, \bar{X} — Valores médios de Y e X, respectivamente

U^{-1} — Matriz inversa de U
 N — Número de observações experimentais.

Para a determinação das outras funções termodinâmicas um dos métodos que, com mais frequência, se aplica é o analítico, o qual consiste em fazer o melhor ajuste dos pontos experimentais a equações empíricas ou semi-empíricas [15-21].

Embora as equações que têm sido propostas não assentem, em grande parte, numa base teórica e, por conseguinte, tenham um certo carácter arbitrário, têm sido largamente usadas, sobretudo nos tempos recentes, dada a facilidade de utilização dos computadores para as análises estatísticas.

A aplicação de uma análise de regressão linear múltipla [14, 22], para ajustar os pontos experimentais de medidas de logaritmo de k às equações propostas para estudar a sua variação com a temperatura ou com a pressão (Tabela 3) baseou-se no facto de elas poderem ser escritas na forma da equação (23) indicada na Tabela 4. Tal como no método estatístico aplicado ao cálculo das constantes de velocidade, e pelas mesmas razões, admitimos que:

- i) Vindo as constantes de velocidade afectadas de incertezas, os valores dos seus logaritmos são igualmente caracterizados pela mesma distribuição dessas incertezas.
- ii) Os valores de $\ln k$ têm iguais incertezas.
- iii) As incertezas das medidas de temperatura e de pressão são nulas.

Para uma maior simplificação do método de cálculo usa-se, frequentemente, a equação (24) em vez da equação (23) (Tabela 4).

Tal como anteriormente, da minimização de χ^2 provêm os valores dos coeficientes de regressão estimados, \hat{a}_0 e \hat{a}_j , bem como as suas variâncias e covariâncias. Assim, derivando χ^2 em ordem aos parâmetros \hat{a}_j da equação (24) (Tabela 4) e igualando os resultados a zero, obtêm-se um conjunto de equações a partir das quais se pode definir:

- a matriz U dos coeficientes dos parâmetros estimados \hat{a}_j
- a matriz V dos termos que contêm a variável dependente.

Os parâmetros \hat{a}_j constituem os elementos da matriz coluna \hat{A} , sendo o valor \hat{a}_0 determinado a partir deles (equação (25) e (26) da Tabela 4).

As variâncias e covariâncias dos parâmetros \hat{a}_j apresentam-se na forma de uma matriz M (equação (27) Tabela 4), ocupando as primeiras as posições da diagonal. A variância de \hat{a}_0 , assim como as covariâncias $\sigma_{\hat{a}_0, \hat{a}_j}^2$, obtêm-se indirectamente a partir das dos outros parâmetros (equação (28) e (29) da Tabela 4).

Com base nestas grandezas podem efectuar-se os cálculos das funções termodinâmicas de activação ($\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$, $\Delta C_p^{0\neq}$ e $\Delta V^{0\neq}$) bem como dos correspondentes desvios padrão de acordo com as equações apresentadas nas terceira e quarta colunas da Tabela 3.

Tabela 5

Reacções de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol
($c = 0,01 M$; $t = 25,00^\circ C$; $P = 1 atm$; $\Delta t = 24 h$)

t_i/h	Condutância $\times 10^6 / \Omega^{-1}$	
	C_{t_i}	$C_{t_i + \Delta t}$
0,0000	127,36	393,57
0,5000	133,00	398,75
1,0000	139,17	404,06
1,5000	144,91	409,55
2,0000	150,84	414,51
3,0000	162,70	425,21
4,0000	174,36	435,45
5,0000	185,41	445,62
5,5000	191,08	450,91
6,0000	196,84	456,11
6,5000	202,45	461,26
7,0000	207,95	466,14
19,5000	345,44	591,32
20,0000	350,57	596,36
20,5000	355,87	601,12
21,0000	361,39	605,91
22,5000	377,25	620,18
23,0000	382,92	625,10
23,5000	387,87	630,10
24,0000	393,57	635,13
24,5000	398,75	640,04
25,0000	404,06	644,82
25,5000	409,55	649,74
26,0000	414,51	654,45
27,0000	425,21	663,93
28,0000	435,45	673,38
29,0000	445,62	682,46
30,0000	456,11	692,25
30,5000	461,26	696,86
31,0000	466,14	701,45
44,0000	596,36	819,56
44,5000	601,12	824,14
45,0000	605,91	828,71
47,5000	630,12	851,06
48,0000	635,13	855,24
48,5000	640,04	859,47
49,0000	644,82	863,89

$$\hat{a} = -304,68 \times 10^{-6}$$

$$\hat{b} = 1,0991$$

$$\sigma_b = 3,0396 \times 10^{-4}$$

$$k = 1n\hat{b}/\Delta t = 1,094 \times 10^{-6} s^{-1}$$

$$\sigma_k = \sigma_b/\hat{b}\Delta t = 0,003 \times 10^{-6}$$

Precisão de $t_i \pm 0,00003 h$

Condutâncias medidas nos tempos t_i : por impressão de uma leitura digital.

3 — APLICAÇÃO À REACÇÃO DE SOLVÓLISE DE CLORETO DE BUTILO TERCIÁRIO EM METANOL

3.1 — DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE E DO RESPECTIVO DESVIO PADRÃO

Recorrendo aos valores da condutância em função do tempo da reacção de solvólise do *t*-BuCl em metanol nas seguintes condições experimentais: $c=0,01$ M, $t=25,00$ °C e $P=1$ atm [9], determinou-se, pelo método de "time-lag", o valor da constante de velocidade e do seu desvio padrão (Tabela 5).

3.2 — DETERMINAÇÃO DAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS DE ACTIVAÇÃO E RESPECTIVO DESVIO PADRÃO

Na determinação das funções termodinâmicas de activação utilizámos os valores das constantes de velocidade da metanólise atrás referida [9] a dife-

Tabela 6
Reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol
($t=15,00$ a $40,00$ °C; $P=1$ atm)

$(k_m \pm dk_m) \times 10^6/s^{-1}$ *	$-\ln k$	$(1/T) \times 10^3/K^{-1}$	$\ln T$
$0,284 \pm 0,003$	15,074	3,4704	5,6635
$0,522 \pm 0,004$	14,466	3,4112	5,6807
$1,082 \pm 0,008$	13,737	3,3540	5,6976
$1,928 \pm 0,026$	13,159	3,2987	5,7142
$3,809 \pm 0,038$	12,478	3,2452	5,7306
$7,329 \pm 0,024$	11,824	3,1933	5,7467

* Média aritmética de dezasseis valores experimentais

Tabela 8
 $\Delta G^{0\neq}$ e respectivo desvio padrão, para o sistema *t*-BuCl — MeOH
 $P=1$ atm

$t/^\circ\text{C}$	15,00	20,00	25,00	30,00	35,00	40,00
$\Delta G^{0\neq} \pm d\Delta G^{0\neq}$ /J mol ⁻¹	106606 ±25	107914 ±19	107075 ±18	107456 ±34	107526 ±26	107608 ±8

$t=25,00^\circ\text{C}$

P/atm	1	500	1000	1500	2000
$\Delta G^{0\neq} \pm d\Delta G^{0\neq}$ /J mol ⁻¹	107075 ±18	106171 ±72	105251 ±11	104370 ±12	103836 ±4

Tabela 7
Reacção de solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol
($t=25,00$ °C; $P=1$ a 2000 atm)

$(k_m \pm dk_m) \times 10^6/s^{-1}$ *	$-\ln k$	P/atm	P^2/atm^2
$1,082 \pm 0,008$	13,737	1	1
$1,558 \pm 0,045$	13,372	5×10^2	25×10^4
$2,258 \pm 0,010$	13,001	10×10^2	100×10^4
$3,221 \pm 0,016$	12,646	15×10^2	225×10^4
$3,996 \pm 0,006$	12,430	20×10^4	400×10^4

* Média aritmética de pelo menos oito valores experimentais

rentes temperaturas e à pressão de 1 atm (Tabela 6) e a diferentes pressões e à temperatura de 25,00 °C (Tabela 7).

O cálculo da energia de Gibbs de activação e do respectivo desvio médio foi feito com base nas equações (15) e (16). Os seus valores encontram-se na Tabela 8.

3.2.1 — VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM A TEMPERATURA

Na determinação das funções termodinâmicas de activação $\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$ e $\Delta C_p^{0\neq}$ decidimos usar a equação de EVERETT e WYNNE-JONES [16] cujo tratamento analítico foi feito utilizando o programa de análise de regressão linear múltipla, REGPK:***. Este programa, escrito em linguagem Fortran e existente em arquivo na biblioteca de programas Time-Sharing Honeywell Bull, utiliza a técnica simplificada descrita na secção 2.2.

Tabela 9

Valores das constantes da equação de Everett e Wynne-Jones [16], dos respectivos desvios padrão e covariâncias, para o sistema t-BuCl — MeOH (P=1 atm)

A	σ_A	B	σ_B	C	σ_C	$\sigma_{A,B}^2 \times 10^{-4}$	$\sigma_{A,C}^2 \times 10^{-4}$	$\sigma_{B,C}^2 \times 10^{-4}$
-532,10	276,35	13230	12377	83,184	41,215	-342,02	-1,1390	51,007

Tabela 10

$\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$ e $\Delta C_p^{0\neq}$ e respectivos desvios padrão, para o sistema t-BuCl — MeOH (P=1 atm)

T/K	$\Delta H^{0\neq} \pm \sigma_{\Delta H^{0\neq}} / \text{kJ mol}^{-1}$	$\Delta S_p^{0\neq} \pm \sigma_{\Delta S_p^{0\neq}} / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$	$(\Delta C_p^{0\neq} \pm \sigma_{\Delta C_p^{0\neq}}) \times 10 / \text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
288,15	86,9 ± 4,3	-68 ± 16	68 ± 34
293,15	90,3 ± 2,7	-57 ± 11	„
298,15	93,7 ± 1,4	-45 ± 7	„
303,15	97,1 ± 1,6	-34 ± 7	„
308,15	100,6 ± 3,0	-22 ± 11	„
313,15	104,0 ± 4,6	-11 ± 16	„

Assim, obtêm-se, entre outras, as seguintes grandezas: constantes funcionais A, B, e C, variâncias de B e C e covariâncias entre estas. A variância do coeficiente A assim como as covariâncias entre este parâmetro e os outros dois calculam-se com base nas equações (28) e (29) (Tabela 4), respectivamente. Estes valores encontram-se na Tabela 9. O cálculo das funções termodinâmicas de activação $\Delta H^{0\neq}$, $\Delta S_p^{0\neq}$ e $\Delta C_p^{0\neq}$ bem como dos correspondentes desvios padrão conduziu aos valores apresentados na Tabela 10.

3.2.2 — VARIAÇÃO DA CONSTANTE DE VELOCIDADE COM A PRESSÃO

No cálculo de $\Delta V^{0\neq}$ usámos a equação de GOLINKIN, LAIDLAW e HYNNE [21] e o procedimento analítico foi análogo ao utilizado para a obtenção das funções termodinâmicas de activação a pressão constante. Os valores dos parâmetros *a*, *b* e *c*, dos seus desvios padrão e covariâncias encontram-se na Tabela 11. Os valores de $\Delta V^{0\neq}$ a diferentes pressões e à temperatura de 25,00 °C estão apresentados na Tabela 12 juntamente com os seus desvios padrão.

Tabela 11

Valores das constantes da equação de Golinkin, Laidlaw e Hyne [21], dos respectivos desvios padrão e covariâncias, para o sistema t-BuCl — MeOH (t=25,00°C)

a	$\sigma_a \times 10^2$	$b \times 10^4$	$\sigma_b \times 10^5$	$c \times 10^8$	$\sigma_c \times 10^8$	$\sigma_{a,b}^2 \times 10^6$	$\sigma_{a,c}^2 \times 10^{10}$	$\sigma_{b,c}^2 \times 10^{12}$
-13,751	2,7683	8,4880	7,4504	-9,0229	3,5708	-1,7250	6,3931	-2,5514

Tabela 12

$\Delta V^{0\neq}$ e respectivo desvio padrão, para o sistema t-BuCl — MeOH (t=25,00°C)

P/atm	1	500	1000	1500	2000
$\Delta V^{0\neq} \pm \sigma_{\Delta V^{0\neq}} / \text{cm}^3 \text{mol}^{-1}$	-20,8 ± 1,8	-18,6 ± 1,0	-16,4 ± 0,5	-14,1 ± 1,0	-11,9 ± 1,8

4 — COMENTÁRIO FINAL

Conforme se referiu anteriormente, admitiu-se que os valores experimentais vinham afectados do mesmo erro. Nalguns casos, contudo, tais valores podem ser determinados com desigual precisão, implicando o uso apropriado de pesos estatísticos quer nos cálculos do valor mais provável para a média e do respectivo desvio padrão quer na aplicação da análise de regressão [14].

No estudo das análises de regressão têm de se tomar em conta o bom ajuste de uma dada equação aos valores experimentais. Como critério de concordância têm sido indicados diversos parâmetros estatísticos, nomeadamente, a soma dos quadrados dos resíduos, o coeficiente de correlação, a função *t* de Student ou a função de distribuição *F* [1, 2, 14, 23]. Ao aplicar um tratamento analítico deste tipo a diferentes equações, interessa saber qual delas se ajusta melhor aos valores experimentais. Para obter esta informação recorre-se, geralmente, à análise comparativa dos valores dos parâmetros estatísticos atrás citados para cada uma das equações.

Quando se usa mais do que uma variável independente é quase inevitável que exista algum grau de correlação entre elas o que faz aumentar os desvios padrão dos coeficientes de regressão. Por simples observação da Tabela 3 poder-se-á constatar que nas equações propostas para a variação de $\ln k$ com a temperatura ou com a pressão as funções X_j são sempre de uma só variável. Assim, os parâmetros \hat{a}_0 e \hat{a}_j apresentam desvios padrão e interdependências elevados como se pode observar nas Tabelas 9 e 11.

Estes assuntos serão objecto de posterior análise. Finalmente, parece-nos importante salientar que, embora o formalismo e a aplicação correcta do método estatístico aos valores experimentais sejam primordiais, estes devem ser usados para serem interpretados quimicamente e não simplesmente como uma base para exercícios matemáticos.

Recebido 22. Outubro. 1980

BIBLIOGRAFIA

- [1] N. B. CHAPMAN, J. SHORTER, "Advances in Linear Free Energy Relationships", pág. 103, Plenum Press, New York (1972).
- [2] S. WOLD, M. SJÖSTRÖM, "Correlation Analysis in Chemistry — Recent Advances", cap. I, Ed. N. B. Chapman, J. Shorter, Plenum Press, New York (1978).
- [3] S. CLEMENTI, F. FRINGUELLI, G. SAVELLI, *La Chimica e l'Industria*, **60**, 598 (1978).
- [4] M. J. BLANDAMER, R. E. ROBERTSON, J. M. W. SCOTT, *Can. J. Chem.*, **58**, 772 (1980).
- [5] M. J. BLANDAMER, R. E. ROBERTSON, J. M. W. SCOTT, A. VRIELINK, *J. Amer. Chem. Soc.*, **102**, 2585 (1980).
- [6] R. LOHMULLER, D. D. MACDONALD, M. MACKINNON, J. B. HYNE, *Can. J. Chem.*, **56**, 1739 (1978).
- [7] R. M. C. GONÇALVES, Tese de doutoramento, Lisboa (1978).
- [8] L. M. P. C. ALBUQUERQUE, Tese de doutoramento, Lisboa (1979).
- [9] C. A. N. VIANA, Tese de doutoramento, Southampton (1966).
- [10] E. A. GUGGENHEIM, *Phil. Mag.*, **2**, 538 (1926).
- [11] G. M. FLECK, "Chemical Reaction Mechanism", Holt, Rinehart and Winston, New York (1971).
- [12] E. S. SWINBOURNE, "Analysis of Kinetic Data", Appleton Century Crofts, New York (1971).
- [13] N. E. SHANK, *Inter. J. Chem. Kinetics*, **5**, 577 (1973).
- [14] P. R. BEVINGTON, "Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences", McGraw-Hill, New York (1969).
- [15] S. ARRHENIUS, *Z. Physik. Chem.*, **4**, 226 (1889).
- [16] D. H. EVERETT, W. F. K. WYNNE-JONES, *Trans. Faraday Soc.*, **35**, 1380 (1939).
- [17] H. S. HARNED, R. A. ROBINSON, *Trans. Faraday Soc.*, **36**, 973 (1940).
- [18] S. WOLD, P. AHLBERG, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 618 (1970).
- [19] S. WOLD, *Acta Chem. Scand.*, **24**, 2321 (1970).
- [20] C. T. BURRIS, K. J. LAIDLER, *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1497 (1955).
- [21] H. S. GOLINKIN, W. G. LAIDLAW, J. B. HYNE, *Can. J. Chem.*, **44**, 2193 (1966).
- [22] "Regression Analysis", Time-Sharing System Manual, Information Systems, General Electric Company (1970).
- [23] W. H. DAVIS Jr., W. A. PRYOR, *J. Chem. Educ.*, **53**, 285 (1976).

ABSTRACT

Statistical Method Applied to 1st Order Reaction Kinetics. I — Application to the methanolysis of *tert*-butyl chloride. Simple and multiple regression analysis are applied to first order reaction kinetics. Two different types of magnitudes are analysed, namely,

- i) The rate constants and their standard deviations;
- ii) Several thermodynamic functions of activation and their standard deviations.

The developed statistical method was applied to the experimental kinetic results related to the solvolysis of *tert*-butyl chloride in methanol.

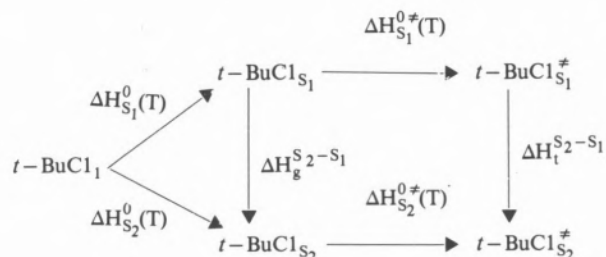


INFLUENCE OF SOLVENT AND TEMPERATURE ON THE GROUND STATE AND ON THE TRANSITION STATE OF *tert*-BUTYL CHLORIDE ALCOHOLYSIS

1 — INTRODUCTION

Appropriate thermodynamic cycles to discriminate solvent involvement in the ground and in the transition states of chemical reactions were developed by different authors [1-8].

At constant temperature, several solvolysis of *tert*-butyl chloride have been studied from the following scheme [1, 2, 8]:

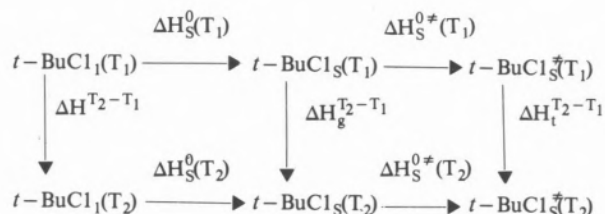


and equations (1) and (2) are derived:

$$\Delta H_g^{S_2-S_1} = \Delta H_{S_2}^0(T) - \Delta H_{S_1}^0(T) \quad (1)$$

$$\Delta H_t^{S_2-S_1} = \Delta H_{S_2}^{0*}(T) - \Delta H_{S_1}^{0*}(T) + \Delta H_g^{S_2-S_1} \quad (2)$$

A similar cycle, considering the same solvent at two different temperatures, may be constructed [9]:



from which, the following temperature coefficients can be derived:

$$\Delta H_g^{T_2-T_1} = \Delta H_S^0(T_2) - \Delta H_S^0(T_1) + \Delta H^{T_2-T_1} \quad (3)$$

$$\Delta H_t^{T_2-T_1} = \Delta H_S^{0*}(T_2) - \Delta H_S^{0*}(T_1) + \Delta H_g^{T_2-T_1} \quad (4)$$

The two sets of equations permit to study solvent and temperature influence on both ground and transition states of *tert*-butyl chloride solvolysis.

For this purpose, enthalpies of activation and standard enthalpies of solution of *t*-BuCl in several alcohols were determined and interpreted.

Thermodynamic enthalpies of activation, as well as standard solutions enthalpies, calculated from experimental values for the solvolysis of tert-butyl chloride in methanol, ethanol, iso-propanol and tert-butanol were used together to study the influence of the solvent and of the temperature on the ground and transition states of the reaction.

Some mechanistic conclusions are drawn.

2 — EXPERIMENTAL

A conductimetric technique, previously described [10], was used to evaluate the rate constants of the system *t*-BuCl — *i*-PrOH, between 25 and 60 °C.

A method, based on equation $\ln k = \frac{A}{T} + B \ln T + C$, described elsewhere [11, 12], was used to calculate the enthalpies of activation as well as their standard deviations.

Standard solution enthalpies, at two different temperatures, were obtained by a calorimetric technique using a calorimeter LKB 8700. *Tert*-butyl chloride concentration range, 0.02 M — 0.04 M, was low enough to permit to consider the total heat of solution identical to the solute partial molar enthalpy, at infinite dilution. Two series, each one of four independent determinations, were performed for each system solute-solvent and a maximum deviation of 40 J mol⁻¹ from the mean value was observed. Calorimeter accuracy was tested using the values of solution heats of Tris in HCl 0.01 M. The results were in accordance with those of WADSÖ and col. [13]. Cylindrical ampoules, flame closed as described by SUNNER and WADSÖ [14], were used.

All reagents were BDH products of high purity grade. The solvents were distilled and dried over molecular sieve. IR spectroscopy and gas chromatography were used to test the purification degree.

3 — RESULTS AND DISCUSSION

Rate constants and the best equation fitting ($\ln k$, T) variation for the system *t*-BuCl — *i*-PrOH are presented in Table 1.

Enthalpies of activation and solution enthalpies values are shown in Table 2. Those solutions enthalpies already published by ABRAHAM [15] are in accordance with our correspondent values.

From equations (1) to (4), using MeOH as reference solvent and accepting $\Delta H^{T_2-T_1}$ equal to zero for comparative purposes, different ΔH_g and ΔH_s values were calculated (Tables 3 and 4).

Standard solution enthalpies are essentially function of two contributions: one, endothermic in character, due to the rupture of some hydrogen bonding when the solute is added; another, an exothermic component, resulting from solvent reorganization on account of solute-solvent and solvent-solvent interactions.

According to the values shown in Table 2, the first contribution to ΔH_s^0 is always the most important. Several reasons can account for it.

A great number of hydrogen bonding is expected to be broken in methanol and ethanol when the substratum is added; however, *iso*-propanol and specially *tert*-butanol, are much less associated by

Table 1
Solvolysis of *t*-BuCl in *i*-PrOH

t(°C)	25.00	30.00	35.00	40.00	45.00	50.00	55.00	60.00
—lnk*	14.41	13.60	12.68	12.15	11.31	10.72	10.21	9.69
Δlnk**	0.07	0.10	0.17	0.02	0.01	0.05	0.04	0.02

* mean value from four to eight experiments

** maximum deviation from the mean value

$$\ln k = \frac{A}{T} + B \ln T + C$$

A = -61691.3	σ(A) = 13916.3	cov(A,B) = 1.13201 × 10 ⁶
B = -153.167	σ(B) = 44.1732	cov(B,C) = -2.42689 × 10 ⁴
C = 1065.17	σ(C) = 154.600	cov(A,C) = -7.64501 × 10 ⁶

Correlation coefficient = 0.999.

Table 2
 $\Delta H^{0\ddagger}$ and ΔH_S^0 (kJ mol^{-1}) of *t*-BuCl in alcohols

	t(°C)	MeOH	EtOH	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOH	<i>n</i> -BuOH
$\Delta H^{0\ddagger}$	25.0	93.7 ^(a)	109 ^(b)	130	116 ^(c)	—
	40.0	104 ^(a)	—	111	75 ^(c)	—
ΔH_S^0	25.0	1.51	1.418 ^(d)	3.43	6.28**	2.218 ^(d)
	40.0	1.506 ^(d)	—	3.498 ^(d)	—	—
	40.0	1.97	—	4.10	6.11	—

(a) Ref. [12, 16]; (b) Ref. [17]; (c) Ref. [10]; (d) Ref. [15].

* Extrapolated value from Ref. [10].

** Value obtained at 30.0 °C.

Table 3
 Values of $\Delta H^{S_2-S_1}$ (kJ mol^{-1})

t(°C)	$\Delta H^{S_2-S_1}$	MeOH ^(a)	EtOH	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOH
25	$\Delta H_g^{S_2-S_1}$	0	- 0.08	+ 1.92	+ 4.85 ^(b)
	$\Delta H_t^{S_2-S_1}$	0	+ 15	+ 39	+ 28
40	$\Delta H_g^{S_2-S_1}$	0	—	+ 2.13	+ 4.14
	$\Delta H_t^{S_2-S_1}$	0	—	+ 9.6	- 25

(a) Reference solvent.

(b) Extrapolated value.

TABLE 4
 Values of ΔH^{40-25} (kJ mol^{-1})

ΔH^{40-25}	MeOH	<i>i</i> -PrOH	<i>t</i> -BuOH
ΔH_g^{40-25}	+ 0.46	+ 0.69	- 0.25*
ΔH_t^{40-25}	+ 10	- 18	- 41.8

* Extrapolated value

hydrogen bonding than other alcohols [18, 19]. In fact, ΔH_S^0 large values for these solvents are mainly a consequence of a small interaction between solvent and solute molecules, probably due to steric hindrance. The small ΔH_S^0 value for *n*-BuOH (2218 J mol⁻¹) seems to confirm such point of view.

Transfer enthalpies in Table 3 show that the solvent influence on the transition state structure is larger than on the ground state at both temperatures. $\Delta H_g^{S_2-S_1}$ increases along the serie,

$$\text{MeOH} = \text{EtOH} < i\text{-PrOH} < t\text{-BuOH}$$

probably due to the decreasing solute-solvent interaction. However, this is only true for the ground state; actually, $\Delta H_t^{S_2-S_1}$ is smaller than expected for the solvolysis in *tert*-butanol, specially at the highest temperature.

Having in account ΔH^{40-25} values presented in Table 4, a higher temperature effect on the transition state than on the initial state is observed. A maximum influence of such effect is observed with *tert*-butanol.

An exceptionally high negative value of $\Delta C_p^{0\ddagger}$ ($-2743 \text{ J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$) and a very small negative volume of activation ($-5 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$ at 313 and 323 K) for this system was already reported by us [10, 11]. The same type of argument used above leads to the explanation that these values are probably related to the small hydrogen bonding of *t*-BuOH [18, 19] and, consequently, to an easy solvation of the

substract molecules specially in the transition state, as well as to the small free volume associated to the solvent molecules which approximately have a globular shape and a close packing structure [20, 21].

Received 14. November. 1980

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Prof. J. Moura Ramos for the determination of standard enthalpies of solution.

GLOSSARY

$\Delta H_{S_x}^0(T)$ — Standard solution enthalpy of *t*-BuCl in the solvent S_x , at temperature T .

$\Delta H_{S_x}^{0*}(T)$ — Standard enthalpy of activation of *t*-BuCl solvolysis in solvent S_x , at temperature T .

$\Delta H_g^{S_2-S_1}$; $\Delta H_t^{S_2-S_1}$ — Enthalpy variation of *t*-BuCl from solvent S_1 to solvent S_2 , in the ground and in the transition state, respectively, at temperature T .

$\Delta H_S^0(T_X)$ — Standard solution enthalpy of *t*-BuCl in the solvent S , at temperature T_X .

$\Delta H_S^{0*}(T_X)$ — Standard enthalpy of activation of *t*-BuCl solvolysis in solvent S , at temperature T_X .

$\Delta H^{T_2-T_1}$; $\Delta H_g^{T_2-T_1}$; $\Delta H_t^{T_2-T_1}$ — Enthalpy variation of *t*-BuCl from temperature T_1 to temperature T_2 in the pure liquid, in the ground state and in the transition state, respectively, in the solvent S .

MeOH — Methanol.

EtOH — Ethanol.

i-PrOH — Propanol.

t-BuOH — *tert*-Butanol.

t-BuCl — *tert*-butyl chloride.

REFERENCES

- [1] E. M. ARNETT, P. McC. DUGGLEBY, J. J. BURKE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **85**, 1350 (1963).
- [2] E. M. ARNETT, W. G. BENTRUDE, J. J. BURKE, P. McC. DUGGLEBY, *J. Amer. Chem. Soc.*, **87**, 1541 (1965).
- [3] E. S. RUDAKOV, V. P. TRETYAKOV, *Org. React.*, **2**, 174 (1965).
- [4] J. G. MARTIN, R. E. ROBERTSON, *J. Amer. Chem. Soc.*, **88**, 5353 (1966).
- [5] H. S. GOLINKIN, I. LEE, J. B. HYNE, *J. Amer. Chem. Soc.*, **89**, 1307 (1967).
- [6] P. HABERFIELD, *J. Amer. Chem. Soc.*, 2091 (1971).
- [7] W. DRENTH, M. COCIVERA, *Can. J. Chem.*, **54**, 3944 (1976).
- [8] M. H. ABRAHAM, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1028 (1977).
- [9] R. M. C. GONÇALVES, Ph. D. Thesis, University of Lisbon (1978).
- [10] C. A. N. VIANA, R. M. C. GONÇALVES, *J. C. S. Faraday Trans. I.*, **72**, 1541 (1976).
- [11] C. A. N. VIANA, R. M. C. GONÇALVES, *J. C. S. Faraday Trans. I.*, **76**, 753 (1980).
- [12] C. A. N. VIANA, R. M. C. GONÇALVES, L. M. P. C. ALBUQUERQUE, *Rev. Port. Quím.*, **22**, 117 (1980).
- [13] J. O. HILL, G. ÖJELUND, I. WADSÖ, *J. Chem. Thermodynamics*, **1**, 111 (1969).
- [14] S. SUNNER, I. WADSÖ, *Acta Chem. Scand.*, **13**, 97 (1959).
- [15] M. H. ABRAHAM, *J. Chem. Soc. Perkin II*, 1028 (1977).
- [16] C. A. N. VIANA, M. I. L. T. CALADO, *Rev. Port. Quím.*, **16**, 198 (1974).
- [17] S. WINSTEIN, A. H. FAINBERG, *J. Amer. Chem. Soc.*, **79**, 5937 (1957).
- [18] W. DANNHAUSER, L. W. BAHE, *J. Chem. Phys.*, **40**, 3058 (1964).
- [19] W. STOREK, H. KRIEGSMANN, *Ber. Bunseng. Phys. Chem.*, **72**, 706 (1968).
- [20] J. TIMMERMANS, *J. Phys. Chem. Solids*, **18**, 1 (1961).
- [21] F. L. OETTING, *J. Phys. Chem.*, **67**, 2757 (1963).

RESUMO

Influência do solvente e da temperatura sobre os estados inicial e de transição de alcoólises do cloreto de butilo terciário.

Determinam-se valores de entalpias de activação e de entalpias padrão de solução para a solvólise do cloreto de butilo terciário em metanol, etanol, iso-propanol e butanol terciário, com o fim de estudar a influência do solvente e da temperatura nos estados inicial e de transição da reacção.

Deduzem-se algumas conclusões sobre o mecanismo reaccional.

