

1/87

CMCRCZ 16 (1), 3-51 (1987)

ΧΗΜΙΚΑ ΧΡΟΝΙΚΑ

ΝΕΑ ΣΕΙΡΑ

CHIMIKA CHRONIKA

NEW SERIES

**AN INTERNATIONAL EDITION
OF THE ASSOCIATION OF GREEK CHEMISTS**

MANAGING COMMITTEE

Vaná ANDROULAKI, George DIONYSOPOULOS, Sotirios KARVOUNIS, Georgia MARGOMENOU-LEONIDOPOULOU, Roula SCOULICA

Ex. officio Members: Vassilis BOULIAS (Repr. Gen. Secretary of G.C.A.),

Xenophon PAPAIOANNOU (Treasurer of G.C.A.).

EDITORS - IN - CHIEF

I. DILARIS, G. MARGOMENOU-LEONIDOPOULOU

EDITORIAL ADVISORY BOARD

N. ALEXANDROU

Org. Chem., Univ. Salonica

A. ANAGNOSTOPOULOS

Inorg. Chem., Tech. Univ. Salonica

D. BOSKOU

Food Chem., Univ. Salonica

P. CATSOULACOS

Pharm. Chem., Univ. Patras

C.A. DEMOPOULOS

Biochemistry, Univ. Athens

C.E. EFSTATHIOU

Anal. Chem., Univ. Athens

A.E. EVANGELOPOULOS

Biochemistry, N.H.R.F., Athens

S. FILIANOS

Pharmacognosy, Univ. Athens

D.S. GALANOS

Food Chem., Univ. Athens

A.G. GALINOS

Inorg. Chem., Univ. Patras

P. GEORGAKOPOULOS

Pharm. Techn., Univ. Salonica

I. GEORGATSOS

Biochemistry, Univ. Salonica

M.P. GEORGIADIS

Org./Med. Chem., Agr. Univ. Athens

N. HADJICHRISTIDIS

Polymer Chem., Univ. Athens

T.P. HADJIOANNOU

Anal. Chem., Univ. Athens

N. HADJILLIADIS

Gen. Inorg. Chem., Univ. Ioannina

E. HADJOUDIS

Photochem., N.R.C. «D», Athens

P.V. IOANNOU

Depart. Chem. Univ. Patras

D. JANNAKOUDAKIS

Phys. Chem., Univ. Salonica

V. KAPOULAS

Biochemistry, Univ. Ioannina

M.I. KARAYANNIS

Anal. Chem., Univ. Ioannina

N. KATSANOS

Phys. Chem., Univ. Patras

A. KEHAYOGLOU

Org. Chem. Tech., Univ. Salonica

A. KOSMATOS

Org. Chem., Univ. Ioannina

S.B. LITSAS

Biorg. Chem., Arch. Museum, Athens

G. MANOUSSAKIS

Inorg. Chem., Univ. Salonica

S. MYLONAS

Org. Chem., Univ. Athens

I. NIKOKAVOURAS

Photochem., N.R.C. «D», Athens

D.N. NICOLAIDES

Org. Chem., Univ. Salonica

C.M. PALEOS

N.R.C. «Democritos», Athens

V. PAPAPOPOULOS

N.R.C. «Democritos», Athens

G. PAPAGEORGIOU

Biophysics, N.R.C. «D», Athens

V.P. PAPAGEORGIOU

Nat. Products, Tech. Univ. Salonica

S. PARASKEVAS

Org. Chem., Univ. Athens

G. PHOKAS

Pharmacognosy, Univ. Salonica

S. PHILIPAKIS

N.R.C. «Democritos», Athens

G. PNEUMATIKAKIS

Inorg. Chem., Univ. Athens

C.N. POLYDOROPOULOS

Phys/Quantum Chem., Univ. Ioannina

K. SANDRIS

Organic Chem. Tech. Univ. Athens

M.J. SCOULLOS

Env./Mar. Chem., Univ. Athens

C.E. SEKERIS

Mol. Biology, N.H.R.F., Athens

G. SKALOS

Microanalysis Tech. Univ. Athens

G.A. STALIDIS

Phys. Chem., Univ. Salonica

Ch. STASSINOPOULOU

N.R.C. «Democritos», Athens

A. STASSINOPOULOS

Argo AEBE Athens

A. STAVROPOULOS

Ind. Technol., G.S.I.S., Piraeus

C. THOMOPOULOS

Food Techn., Tech. Univ. Athens

I.M. TSANGARIS

Inorg. Chem., Univ. Ioannina

G.A. TSATSAS

Pharm. Chem., Univ. Athens

A.K. TSOLIS

Chem. Technol., Univ. Patras

A. VALAVANIDIS

Org. Chem., Univ. Athens

G. VALCANAS

Org. Chem., Tech. Univ. Athens

A.G. VARVOGLIS

Org. Chem., Univ. Salonica

G.S. VASSILIKIOTIS

Anal. Chem., Univ. Salonica

S. VOLIOTIS

Instrum. Analysis, Univ. Patras

E.K. VOUDOURIS

Food Chem., Univ. Ioannina

D. VRANTI

Tech. Univ. Athens

Correspondence, submission of papers, subscriptions, renewals and changes of address should be sent to Chimika Chronika, New Series, 27 Kaningos street, Athens, Greece. The Guide to Authors is published in the first issue of each volume, or sent by request. Subscriptions are taken by volume at 1000 drachmas for members and 2000 drachmas for Corporations in Greece and 28 U.S. dollars to all other countries except Cyprus, where subscriptions are made on request.

Phototypesetted and Printed in Greece by EPTALOFOS S.A.

ARDITTOU STR. 12-16, 116 36 ATHENS

Υπεύθυνος σύμφωνα με το νόμο: Χρήστος Βερελής, Κάνιγγος 27, Αθήνα 106 82.

CONTENTS

Thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA) (<i>a review in Greek</i>) by <i>M. Lalia-Kantouri</i>	3
Synthesis and study of new dithiocarbamate complexes of oxo-molybdenum-(V) and -(VI) (<i>in English</i>) by <i>S. Papastefanou, P. Karagiannidis and G. E. Manoussakis</i>	23
Comparative study of the dissociation of several aliphatic dicarboxylic and the corresponding monocarboxylic acids in water-methanol solvent systems (<i>in French</i>) by <i>G. Papanastasiou, G. Stalidis and D. Jannakoudakis</i>	35
Short Paper	
Total glycoalkaloid content of five varieties of potatoes. Effect of temperature, light and time of storage (<i>in English</i>) by <i>M. E. Komaitis, N. Ifanti-Papatrayianni and S. Passaloglou-Emmanoulidou</i>	47

REVIEW

Chimika Chronika, New Series, 16, 3-22 (1987)

ΘΕΡΜΟΣΤΑΘΜΙΚΗ (TGA) ΚΑΙ ΔΙΑΦΟΡΙΚΗ ΘΕΡΜΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ (DTA)

M. ΛΑΛΙΑ-ΚΑΝΤΟΥΡΗ

Τομέας Γενικής και Ανόργανης Χημείας, Τμήμα Χημείας Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
(Ελήφθη 15 Δεκεμβρίου 1983, αναθεωρήθηκε 4 Φεβρουαρίου 1986)

Περίληψη

Από τις κυριότερες μεθόδους θερμικής ανάλυσης είναι, η θερμοσταθμική (TGA) και η διαφορική θερμική ανάλυση (DTA). Κατά τη θερμοσταθμική ανάλυση μελετάται η μεταβολή του βάρους του δείγματος σε σχέση με τη θερμοκρασία, καθώς αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται με ελεγχόμενη ταχύτητα, με τη βοήθεια οργάνου ονομαζόμενου θερμοζυγού. Τα αποτελέσματα καταγράφονται με τη μορφή καμπύλων TG ή DTG, από τις οποίες, όταν σχηματίζονται πτητικά προϊόντα, πληροφορούμαστε για το σχηματισμό των ενδιάμεσων προϊόντων, τη θερμική σταθερότητα των αρχικών και ενδιάμεσων ενώσεων καθώς και του προκύπτοντος υπολείμματος.

Τροποποίηση της μεθόδου TGA είναι η λεγόμενη QIA (Quasi-isothermal, quasi-isobaric analysis) δηλαδή περίπου-ισόθερμη και περίπου ισοβαρής θερμοσταθμική ανάλυση. Κατ' αυτή, η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται δυναμικά στην περιοχή, που δεν παρατηρείται καμμία μεταβολή στο βάρος του δείγματος, ενώ παραμένει σταθερή αμέσως μόλις αρχίσει η θερμική διάσπαση και μέχρι το τέλος της. Αυτό επιτυγχάνεται με τον παραγωγόγραφο κατάλληλα τροποποιημένο.

Κατά τη διαφορική θερμική ανάλυση μελετάται η μεταβολή της θερμοκρασίας (ΔT) μεταξύ του δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς με ελεγχόμενη ταχύτητα θέρμανσης ή ψύξης. Τα αποτελέσματα λαμβάνονται με τη μορφή διαφορικών θερμοανλυτικών καμπύλων (DTA), οι οποίες περιέχουν όλες τις μεταβολές της ενθαλπίας κατά τη θέρμανση του δείγματος, που δίνονται σαν χαρακτηριστικές κορυφές (ενδόθερμες ή εξώθερμες). Κάτω από κατάλληλες συνθήκες μπορούμε να προσδιορίσουμε τη θερμοκρασία της μεταβολής (T_0 ή T_m) καθώς και τη θερμότητα (ΔH) και την ταχύτητα των αντιδράσεων θερμικής διάσπασης.

Με τις μεθόδους TGA και DTA, μπορούμε να προσδιορίσουμε βασικές κινητικές παραμέτρους μιας χημικής αντίδρασης, όπως τη σταθερά ταχύτητας, την ενέργεια ενεργοποίησης, την τάξη της αντίδρασης και τον παράγοντα συχνότητας, (k , E , n , A).

Λέξεις κλειδιά: TGA, DTA, θερμοανλυτικές καμπύλες.

1. Εισαγωγή

Όπως είναι γνωστό οι διάφορες χημικές ουσίες με την επίδραση της θερμοκρασίας υφίστανται μεταβολές στις φυσικές ή και στις χημικές τους ιδιότητες. Οι μεταβολές αυτές, κάτω από ορισμένες πειραματικές συνθήκες, είναι χαρακτηριστικές της εξεταζόμενης ουσίας και μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την ποιοτική και ποσοτική της ανάλυση, με τη βοήθεια ορισμένης τεχνικής θερμικής ανάλυσης.

Με τον όρο τεχνική θερμικής ανάλυσης εννοούμε την τεχνική εκείνη, κατά την οποία προσδιορίζεται η δυναμική εξάρτηση των παραμέτρων μιας φυσικής ιδιότητας της ουσίας από τη θερμοκρασία.¹⁻² Οι παράμετρος αυτές μπορεί να αναφέρονται σε μεταβολές της μάζας, του όγκου, της θερμοκρασίας, της ενθαλπίας, της μαγνητικής επιδεκτικότητας, της ηλεκτρικής αγωγιμότητας, της κρυσταλλικής δομής, του φάσματος ανάκλασης κ.ά. Ανάλογα λοιπόν με τη μετρούμενη μεταβλητή, οι μέθοδοι της θερμικής ανάλυσης διακρίνονται σε διάφορες κατηγορίες.

1.1. Θερμοσταθμική ανάλυση (*Thermogravimetric Analysis or Thermogravimetry*), *TGA or TG*

Κατά τη μέθοδο αυτή μελετάται η μεταβολή του βάρους της εξεταζόμενης ουσίας σε σχέση με τη θερμοκρασία. Η μελέτη γίνεται με σταθερή ταχύτητα θέρμανσης ή ψύξης της ουσίας και η μεταβολή του βάρους καταγράφεται συνεχώς σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας ή του χρόνου.

1.2. Διαφορική θερμική ανάλυση (*Differential Thermal Analysis*), *DTA*

Κατά τη μέθοδο αυτή μελετάται η μεταβολή της θερμοκρασίας (ΔT) μεταξύ του δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς, με ελεγχόμενη ταχύτητα θέρμανσης ή ψύξης. Αυτή η διαφορά της θερμοκρασίας (ΔT) καταγράφεται σαν ενδόθερμη ή εξώθερμη κορυφή σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Με τη μέθοδο DTA διαπιστώνονται μεταβολές στη φυσική κατάσταση (π.χ. τήξη, ζέση, εξαέρωση, αλλαγή της κρυσταλλικής δομής) ή ύπαρξη μιας χημικής αντίδρασης κ.ά. Η μέθοδος αυτή σχετίζεται στενά με τη θερμιδομετρία.

1.3. Θερμιδομετρία (*Calorimetry*)

Κατά τη μέθοδο αυτή³⁻⁴ παρακολουθείται η θερμοκρασία του δείγματος ή η μεταβολή της θερμοκρασίας του περιβάλλοντος, στο οποίο βρίσκεται το δείγμα, και μετρείται με μεγάλη ακρίβεια η θερμότητα αντίδρασης, η θερμοχωρητικότητα, η θερμότητα μετατροπής φάσεως κ.ά.

1.4. Διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (*Differential Scanning Calorimetry*), *DSC*

Κατά τη μέθοδο αυτή⁵⁻⁸ της θερμικής ανάλυσης, το δείγμα και η ουσία αναφοράς θερμαίνονται συνεχώς από δύο ανεξάρτητες θερμικές πηγές. Στη διάρκεια της θέρμανσης, αν το δείγμα υποστεί μια ενδόθερμη ή εξώθερμη μεταβολή, τότε η επί πλέον απαιτούμενη θερμική ενέργεια (cal), για να αποκτήσουν το δείγμα και η ουσία αναφοράς την αυτή θερμοκρασία, μετρείται και καταγράφεται αυτόματα σε συνάρτηση με τη γραμμικά αυξανόμενη θερμοκρασία.⁶ Όταν δεν επέρχεται ενδόθερμη ή εξώθερμη μεταβολή στο δείγμα κατά τη θέρμανσή του, η θερμοκρασία αυτού και του υλικού αναφοράς είναι ίδια, οπότε η καταγραφόμενη γραμμή είναι ευθεία. Η μέθοδος αυτή εφαρμόζεται με επιτυχία στον προσδιορισμό των μεταβολών της ενθαλπίας και τον καθορισμό του σημείου μετατροπής φάσεων.

1.5. Θερμοδιαστολική ανάλυση (*Thermodilatometric Analysis*), TDA

Κατά τη μέθοδο αυτή⁹⁻¹¹ μελετούνται οι μεταβολές (αντιστρεπτές ή όχι) των διαστάσεων του δείγματος με την αλλαγή της θερμοκρασίας. Η μέθοδος αυτή έχει ιδιαίτερη σημασία στη μεταλλουργία και στην τεχνολογία του γυαλιού και της κεραμικής.

1.6. Θερμική ανάλυση με τη βοήθεια των ακτίνων X (*X-ray Diffraction Analysis*)

Κατά τη μέθοδο αυτή,¹² με τη βοήθεια των ακτίνων-X ή δέσμης ηλεκτρονίων προσδιορίζονται οι παρατηρούμενες μεταβολές των μοριακών διαστάσεων του δείγματος κατά τη θέρμανσή του. Επίσης προσδιορίζονται με μεγάλη ακρίβεια οι διάφοροι παράμετροι του κρυσταλλικού πλέγματος του δείγματος.

1.7. Θερμική ανάλυση με βάση τη φασματοσκοπία ανάκλασης σε υψηλές θερμοκρασίες (*High Temperature Reflectance Spectroscopy*), HTRS

Κατά τη μέθοδο αυτή¹⁻² μελετούνται τα φάσματα ανάκλασης του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Υπάρχουν δύο τρόποι μελέτης: α) η μελέτη του φάσματος ανάκλασης γίνεται σε ορισμένες σταθερές θερμοκρασίες και β) η μελέτη του φάσματος ανάκλασης γίνεται σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η τελευταία μέθοδος ονομάζεται δυναμική φασματοσκοπία ανάκλασης (*dynamic reflectance spectroscopy*, DRS). Με τη μέθοδο HTRS μπορούμε εύκολα να διαπιστώσουμε αν κατά τη θέρμανση του δείγματος γίνεται αλλαγή στη στερεοχημική δομή της ουσίας (π.χ. οκταεδρική δομή → τετραεδρική δομή) ή τη δημιουργία νέων προϊόντων.

1.8. Θερμομαγνητική ανάλυση (*Thermomagnetic Analysis*), TMA

Κατά τη μέθοδο αυτή¹³⁻¹⁴ μελετάται η μαγνητική επιδεικτικότητα των ουσιών σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η τεχνική αυτή είναι ιδιαίτερα χρήσιμη για τη διαπίστωση και μελέτη του μηχανισμού οξειδοαναγωγικών αντιδράσεων σύμπλοκων ενώσεων, αφού η αλλαγή της βαθμίδας οξείδωσης του κεντρικού ατόμου συνεπάγεται μεταβολές στις μαγνητικές του ιδιότητες.

1.9. Ανάλυση εκλυόμενων αερίων (*Effluence Analysis or Evolved Gas Analysis*), EG or EGA

Η μέθοδος αυτή¹⁵ χρησιμοποιείται για τη θερμική ανάλυση ουσιών, οι οποίες κατά τη θέρμανση δίνουν αντιδράσεις, στις οποίες παρατηρείται έκλυση αερίου. Στηρίζεται δε στη μέτρηση της θερμικής αγωγιμότητας, της πυκνότητας ή του όγκου του εκλυόμενου αερίου. Η μέθοδος αυτή μπορεί να περιλαμβάνει είτε απλώς ποιοτική ανίχνευση του αερίου (*evolved gas detection*, EGD), είτε και τον ποσοτικό του προσδιορισμό (*evolved gas analysis*, EGA). Πρόσφατη ανασκόπηση της μεθόδου EGA δόθηκε από τους Barnes και Stephenson.¹⁶

1.10. Θερμομηχανική ανάλυση (*Thermomechanical Analysis*), TMA

Η θερμομηχανική ανάλυση¹⁷⁻¹⁹ είναι μια τεχνική που ενσωματώνει μια πλατειά περιοχή ευρέσεως κατάλληλης διαμόρφωσης του δείγματος. Χρησιμοποιείται για να χαρακτηρίσει αλλαγές στις διαστάσεις των υλικών σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας. Με τη μέθοδο αυτή μελετούνται ο συντελεστής διαστολής (*thermal expansion coefficient*, CTE), η ροή ιξώδους (PPR), η ελαστικότητα, η ηχητικότητα, η θερμοκρασία μεταπτώσεως γυαλιού (που λέγεται θερμοκρασία υαλώδους μετάβασης και είναι η θερμοκρασία που μαλακώνουν τα πολυμερή) (*temperature glass*, Tg), η συρρίκνωση νημάτων ή ταινιών και οι θερμοκρασίες στις οποίες μαλακώνουν τα πολυμερή.

1.11. Δυναμική μηχανική ανάλυση (*Dynamic Mechanical Analysis*), DMA

Η μέθοδος αυτή²⁰ ασχολείται με τη μέτρηση των μηχανικών ιδιοτήτων των υλικών καθώς αυτά παραμορφώνονται με την επίδραση περιοδικής πίεσης και ειδικότερα μελετά τα χαρακτηριστικά αντοχής αυτών.

Η τεχνική αυτή εφαρμόζεται για το χαρακτηρισμό των «τέλειων υλικών» των οποίων η ζήτηση αυξάνεται συνεχώς.

1.12. α) Θερμομετρικές ή Ενθαλπμετρικές Ογκομετρήσεις (*Thermometric Enthalpy Titration*), TET

β) Ενθαλπμετρία με ένεση δείγματος (*Direct Injection Enthalpimetry*), DIE

Οι μέθοδοι TET²¹⁻²⁴ και DIE²⁵⁻³¹ περιλαμβάνονται κάπως αυθαίρετα στις θερμικές μεθόδους ανάλυσης, ενώ στην πραγματικότητα είναι μέθοδοι διαλυμάτων, η δε θερμομετρία θα μπορούσε να ταξινομηθεί σαν θερμομετρική ογκομέτρηση (*Thermometric Titrimetry*). Η διαφορά τους με τις μεθόδους καθαρά θερμικής ανάλυσης που προαναφέρθηκαν είναι ότι: στη θερμική ανάλυση, η καθορισμένη μελετούμενη ιδιότητα καταγράφεται σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας, ενώ στη θερμομετρία και ενθαλπμετρία η θερμοκρασία ή η ενθαλπία καταγράφεται σαν συνάρτηση του ποσού του προστιθέμενου αντιδραστήριου.

Πολύ καλή ανασκόπηση αυτών των μεθόδων δόθηκε το 1979,²⁴ καθώς επίσης και το 1982 από το Straus²⁵ με 49 αναφορές πάνω στη μέθοδο DIE. Βελτιωμένη συσκευή της μεθόδου DIE δίνεται από τους Bark και Orasniuth.³⁰ Εφαρμογές³²⁻³⁴ των μεθόδων TET και DIE:

Οι μέθοδοι αυτές και ιδιαίτερα η DIE, επιτρέπουν γρήγορες αναλύσεις ρουτίνας των πυριτικών, ορυκτών, μετάλλων και πολλών οργανικών ουσιών, τον προσδιορισμό του ύδατος των στερεών ή υγρών, την ανάλυση τσιμέντου και ασβεστόλιθου κ.ά. Επίσης βρίσκουν εφαρμογή στη μελέτη σύμπλοκων ενώσεων σε βιολογικά συστήματα και στον προσδιορισμό πολλών συστατικών των aerosol. Ακόμα, μπορεί να επιτευχθεί διάκριση *cis* και *trans* ισομερών μετρώντας τη θερμότητα της αντιδράσεως.

Οι θερμομετρικές και ενθαλπμετρικές μέθοδοι χρησιμοποιούνται ευρέως στον προσδιορισμό των «τύπων δόσεως» των μοντέρνων φαρμακευτικών προϊόντων.³³ Από τις δύο μεθόδους, προτιμάται η ενθαλπμετρική σαν πιο ακριβής, αυτόματη και συγκρίσιμη.

Τέλος η μέθοδος DIE μπορεί να χρησιμοποιηθεί και για τον προσδιορισμό κινητικών παραμέτρων. Μια πρόσφατη ανασκόπηση πάνω στο θέμα αυτό δίνεται από τον Zielenkiewicz.³⁴

Το είδος της χρησιμοποιούμενης τεχνικής θερμικής ανάλυσης εξαρτάται από το είδος των πληροφοριών που θέλουμε να πάρουμε από το συγκεκριμένο πείραμα. Συχνά όμως για το σκοπό αυτό δεν επαρκούν τα δεδομένα μιας μόνο μεθόδου αλλά απαιτείται συνδυασμός δύο ή περισσότερων τεχνικών θερμικής ανάλυσης. Για μεγαλύτερη συμφωνία αποτελεσμάτων γίνεται συνδυασμός τεχνικών, οπότε με το αυτό ποσό δείγματος και με ένα μόνο πείραμα παίρνουμε διάφορες πληροφορίες (π.χ. TGA-DTA,³⁵ DTA-EGA,³⁶⁻³⁷ κ.ά.).

Από τις μεθόδους θερμικής ανάλυσης που αναφέρουμε προηγούμενα, από τις πιο διαδεδομένες³⁸ είναι η θερμοσταθμική ανάλυση και η διαφορική θερμική ανάλυση. Για το λόγο αυτό στη συνέχεια, θα αναπτυχθούν λεπτομερέστερα αυτές οι δύο τεχνικές.

2. Θερμοσταθμική ανάλυση, TGA ή TG

Με τη θερμοσταθμική ανάλυση,³⁹⁻⁴⁰ όπως αναφέρθηκε, μελετάται η μεταβολή του βάρους εξεταζόμενου δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Πολλές φορές όμως η μελέτη της μεταβολής του βάρους του δείγματος γίνεται σε συνάρτηση με το χρόνο καθώς αυτό θερμαίνεται ή ψύχεται με σταθερή ταχύτητα.

Το όργανο που χρησιμοποιείται για τη θερμοσταθμική ανάλυση ονομάζεται θερμοζυγός. Ο όρος θερμοζυγός δόθηκε για πρώτη φορά το 1915 από τον Honda⁴¹ και αφορούσε ζυγό σχεδιασμένο να μετράει την απώλεια ή αύξηση του βάρους ενός δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία. Η συσκευή βελτιώθηκε στη συνέχεια από τους Guichard⁴² και Chevenard⁴³ και αργότερα από τον Duval⁴⁴ και άλλους με τη χρησιμοποίηση καταγραφικού συστήματος για την αυτόματη καταγραφή της μεταβολής του βάρους σε συνάρτησή με τη θερμοκρασία ή το χρόνο.

Οι περισσότεροι ζυγοί, που χρησιμοποιούνται, είναι τύπου μηδενικού σημείου (null-point type).⁴⁵⁻⁴⁶ Οι ζυγοί αυτοί μοιάζουν με τους κοινούς αναλυτικούς ζυγούς, είναι όμως εφοδιασμένοι με ηλεκτρομαγνητική επανόρθωση του βάρους (weight compensation), έτσι ώστε να γίνεται συνεχής ανάγνωση των αποτελεσμάτων.⁴⁷ Ένας γραμμικός μεταβλητός διαφορικός μετασχηματιστής (linear variable differential transformer, LVDT) χρησιμοποιείται για να ελέγχει αν ο ζυγός δεν ισορροπεί. Οι αλλαγές του βάρους δημιουργούν ρεύμα εξ επαγωγής λόγω μετακίνησης του μαγνήτη μέσα σ' ένα πηνίο και μετατρέπεται έτσι σε ηλεκτρικό σήμα που μετατοπίζει την οπτική σκάλα αναγνώσεως. Η θέση του βραχίονα εναισθητοποιείται από φωτοδίοδους και από μια σειρά εξαρτημάτων ενός κυκλώματος ελέγχου.

Στη θέση του δίσκου του ζυγού υπάρχουν υποδοχείς χωνευτηρίου (crucible holders) όπου καταλήγουν και τα θερμοζεύγη. Τα προς μέτρηση σημεία των θερμοζευγών ευρίσκονται σε απ' ευθείας επαφή με το δείγμα ή το δοχείο του.

Τα αποτελέσματα της θερμοσταθμικής ανάλυσης καταγράφονται με τη μορφή καμπύλων που ονομάζονται θερμοσταθμικές καμπύλες. Οι θερμοσταθμικές καμπύλες αποτελούν τη γραφική παράσταση της εξάρτησης της μεταβολής του βάρους δείγματος από τη θερμοκρασία (TG).

Με βάση τις θερμοσταθμικές καμπύλες μπορούμε να προσδιορίσουμε ποσοτικά τις μεταβολές του βάρους κατά τη θέρμανση του δείγματος, αρκεί να μετρήσουμε την απόσταση μεταξύ των οριζόντιων τμημάτων της καμπύλης «στον άξονα του βάρους» (συντεταγμένη του διαγράμματος που δίνει τις μεταβολές βάρους). Στον άξονα του βάρους οι μεταβολές βάρους μπορούν να εκφράζονται κατά διάφορους τρόπους όπως α) σε κλίμακα βάρους, β) σε ποσοστά % της ολικής απώλειας βάρους, γ) σε έκφραση (α) που δίνει το βαθμό μετατροπής βάρους (α είναι το κλάσμα του υλικού που αντιδρά σε χρόνο t , και πιο συγκεκριμένα $\alpha = W_t/W_\infty$, όπου W = βάρος, δίνεται δε σε αυθαίρετες μονάδες).

Επίσης, οι θερμοσταθμικές καμπύλες μας επιτρέπουν να βρούμε:

- I) Τη θερμοκρασία στην οποία αρχίζει να διασπάται η ουσία
- II) Την πορεία της διάσπασης
- III) Τη θερμοκρασία σχηματισμού ενός ενδιάμεσου προϊόντος καθώς επίσης και την περιοχή θερμοκρασιών στην οποία το ενδιάμεσο προϊόν διατηρεί σταθερό βάρος
- IV) Τη θερμοκρασία στο τέλος της αντίδρασης
- V) Το βάρος του υπολείμματος
- VI) Τα πηκτικά συστατικά.

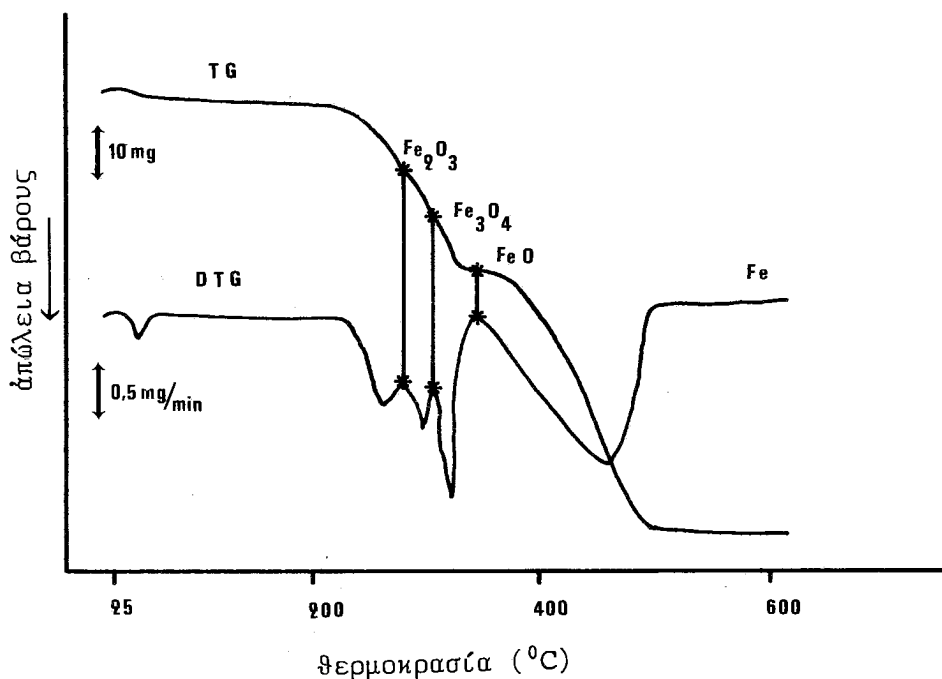
Οι πληροφορίες που μας δίνουν οι καμπύλες TG μπορούν να αυξηθούν με τη βοήθεια των παραγοντικών θερμοσταθμικών καμπύλων DTG. Οι καμπύλες αυτές αποτελούν τη γραφική παράσταση της ταχύτητας της μεταβολής του βάρους του δείγματος σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο.

Οι καμπύλες DTG μας παρέχουν πληροφορίες για την κινητική των αντιδράσεων που συνοδεύουν τις θερμικές αλλαγές του δείγματος και μας επιτρέπουν επίσης να ερμηνεύσουμε πολύπλοκες καμπύλες TG. Τέτοιες καμπύλες μπορεί να προκύψουν από μεταβολές της τάξης και της ταχύτητας των αντιδράσεων ή από την αλληλεπικάλυψη διαφόρων σταδίων της αντίδρασης. Στο σχήμα 1 δίνονται οι καμπύλες TG και DTG για την περίπτωση της ένωσης $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})^{48}$, όπου φαίνεται καθαρά η σημασία της καμπύλης DTG στην ερμηνεία της καμπύλης TG. Το οριζόντιο τμήμα της καμπύλης TG, που ονομάζεται πλάτυνση (plateau), αντιστοιχεί στο σχηματισμό του Fe.

Παράγοντες που επηρεάζουν τις θερμοσταθμικές μετρήσεις

Η ακρίβεια των θερμοσταθμικών μετρήσεων καθώς επίσης και η επαναληπτικότητα των αποτελεσμάτων καθορίζονται από τις συνθήκες, κάτω από τις οποίες γίνεται το πείραμα. Μερικοί από τους παράγοντες^{40,44} που επηρεάζουν τις μετρήσεις, είναι η ταχύτητα θέρμανσης, το σχήμα του υποδοχέα του δείγματος και του φούρνου, το μέγεθος και το σχήμα του χωνευτηρίου, η ποσότητα και ο όγκος του δείγματος, το μέγεθος των κόκκων, η πυκνότητα και η θερμική αγωγιμότητα του δείγματος.

Η ατμόσφαιρα γύρω από το δείγμα μπορεί να επηρεάσει τη θερμοκρασία στην οποία γίνεται η θερμική διάσπαση. Η επίδραση της ατμόσφαιρας πάνω στο σύστημα του ζυγού είναι γνωστή σαν φαινόμενο άνωσης (buoyancy).^{48,49} Κατά το φαινόμενο αυτό προκαλείται θέρμανση σε ορισμένα μέρη του συστήματος του ζυγού, με αποτέλεσμα να φαίνεται ότι αυξάνει το βάρος του δείγματος καθώς θερμαίνεται στον αέρα. Το φαινόμενο buoyancy πρέπει να λαμβάνεται υπόψη σ' όλες τις μετρήσεις ακριβείας. Μπορεί όμως να αποφευχθεί με τη χρησιμοποίηση συστήματος ψύξης



ΣΧΗΜΑ 1. Αναγωγή του $\alpha\text{-FeO(OH)}$ σε Fe.

Ταχύτητα θέρμανσης $4^\circ\text{C}/\text{min}$, βάρος δείγματος 250mg, ατμόσφαιρα H_2 .

του φούρνου και του παραπλεύρως χώρου του ζυγού. Για το σκοπό αυτό στις θερμοσταθμικές συσκευές ο φούρνος τοποθετείται συνήθως πάνω από το ζυγό. Μπορεί επίσης να διορθωθεί με βαθμολόγηση ή με λειτουργία διδύμου φούρνου.

Η ατμόσφαιρα στην οποία γίνονται οι μετρήσεις μπορεί να είναι στατική ή δυναμική και να αποτελείται από αέρα, οξυγόνο, άζωτο ή μίγματα αερίων ανάλογα με το είδος των αντιδράσεων που μελετούμε. Επίσης οι μετρήσεις μπορούν να γίνουν και σε κενό^{48,50} συνήθως της τάξεως των $10^{-3} - 10^{-6}$ Torr. Οι μετρήσεις σε κενό είναι ιδιαίτερα χρήσιμες για τον προσδιορισμό της τάσεως ατμών,⁵¹ τον απαερισμό των υλικών και τη μελέτη αντιδράσεων σε μη οξειδοαναγωγική ατμόσφαιρα.

Δυνατότητες και εφαρμογές της μεθόδου TG

Η θερμοσταθμική ανάλυση μας δίνει τη δυνατότητα να μελετήσουμε στη Χημεία διάφορα προβλήματα, ορισμένα από τα οποία αναφέρουμε⁵²⁻⁵⁸ παρακάτω:

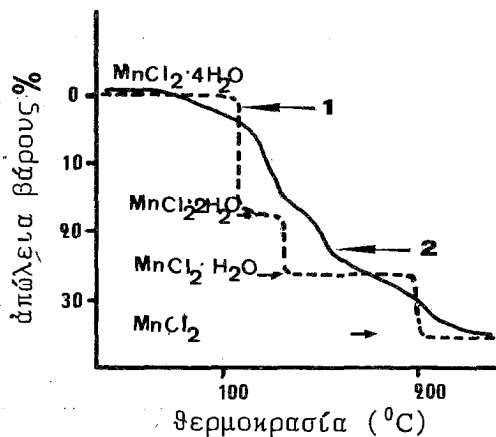
- I) Ικανότητα προς κατάλυση σε αντιδράσεις θερμικής διάσπασης
- II) Θερμική διάσπαση ουσιών
- III) Υπολογισμό σταθερών μορφών ιζημάτων για σταθμική ανάλυση
- IV) Αποτέφρωση διαφόρων χημικών ουσιών
- V) Θερμική σταθερότητα ουσιών (κυρίως οργανικών πολυμερών)
- VI) Αφυδάτωση και υγροσκοπικότητα ουσιών
- VII) Ταυτοποίηση χημικών ουσιών

- VII) Καθαρότητα ουσιών
- IX) Κινητική μελέτη αντιδράσεων θερμικής διάσπασης
- X) Αντιδράσεις στερεής κατάστασης
- XI) Οξειδοαναγωγική ικανότητα των ουσιών
- XII) Ρόφηση και εκρόφηση
- XIII) Χημειορρόφηση
- XIV) Εξάτμιση και εξάχνωση
- XV) Προσδιορισμός διαφόρων συστατικών στα τρόφιμα.

Περίπου - ισόθερμη και περίπου - ισοβαρής θερμοσταθμική ανάλυση, QIA

Η περίπου - ισόθερμη (quasi-isothermal) και περίπου - ισοβαρής (quasi - isobaric) θερμοσταθμική ανάλυση⁵⁸⁻⁶⁵ έχει ιδιαίτερη σημασία στην εκτίμηση των θερμοσταθμικών καμπύλων. Κάτω από συνθήκες δυναμικού προγράμματος θέρμανσης (non - isothermal TG) δημιουργούνται συνήθως ορισμένα ερωτηματικά και προκύπτουν ορισμένες αβεβαιότητες κατά την επεξεργασία των θερμοσταθμικών καμπύλων. Οι αβεβαιότητες αυτές μπορούν να εξαλειφθούν με τη χρησιμοποίηση της QIA. Κατά τη μέθοδο αυτή η θερμοκρασία του δείγματος αυξάνεται δυναμικά στην περιοχή που δεν παρατηρείται καμιά μεταβολή στο βάρος του δείγματος, ενώ παραμένει σταθερή, αμέσως μόλις αρχίσει η θερμική διάσπαση και μέχρι το τέλος της. Με άλλα λόγια η θερμική διάσπαση γίνεται κάτω από σταθερή θερμοκρασία (ισόθερμη).

Στο σχήμα 2 δίνονται οι θερμοσταθμικές καμπύλες του $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ κάτω από δυναμικό πρόγραμμα θέρμανσης και κάτω από πρόγραμμα περίπου - ισόθερμης θέρμανσης.⁶⁴



ΣΧΗΜΑ 2. Θερμική διάσπαση του $MnCl_2 \cdot 4H_2O$
 Καμπύλη 1. Συνθήκη περίπου-ισόθερμη και περίπου-ισοβαρής.
 Καμπύλη 2. Δυναμικό πρόγραμμα θέρμανσης, ακάλυπτο χωνευτήριο.

Με την περίπου - ισοβαρή θερμοσταθμική ανάλυση μπορούμε να εξαλείψουμε την αβεβαιότητα που αναφέρεται στη μετατόπιση της θερμοκρασίας διάσπασης και που προκύπτει από την επίδραση του σχήματος του υποδοχέα και της ποσότητας του δείγματος. Κατά τη μέθοδο αυτή χρησιμοποιούμε ειδικό υποδοχέα που ονομάζεται λαβυρινθοειδής υποδοχέας (labyrinth sample holder) ή λαβυρινθοειδές χωνευτήριο (labyrinth crucible).^{64,66} Με τον υποδοχέα αυτόν επιτυγχάνεται η δημιουργία αυτογενόμενης ατμόσφαιρας⁶² (self-generated atmosphere), οπότε η συγκέντρωση του αερίου που εκλύεται κατά τη θερμική διάσπαση του δείγματος παραμένει σταθερή σε όλη τη διάρκεια της θερμικής διάσπασης και το δείγμα περιβάλλεται από το αέριο προϊόν σε σταθερή πίεση 1 atm. Έτσι η θερμοκρασία διάσπασης γίνεται ανεξάρτητη των πειραματικών συνθηκών.

Σαν συμπέρασμα σημειώνεται ότι η QIA⁶³ παρέχει τη δυνατότητα για τον ακριβή προσδιορισμό των θερμοκρασιών διάσπασης των ουσιών, καθώς επίσης και για το διαχωρισμό διαδοχικών αντιδράσεων θερμικής διάσπασης που διαφέρουν η μια από την άλλη κατά λίγους βαθμούς θερμοκρασίας. Τα ανωτέρω επιτυγχάνονται με παραγωγόγραφο (Κεφάλαιο 4), κατάλληλα τροποποιημένο,^{64,66} καλούμενο Q-Derivatograph.⁶⁷

3. Διαφορική θερμική ανάλυση, DTA

Με τη διαφορική θερμική ανάλυση (DTA),⁶⁸⁻⁷⁰ μελετούμε τις μεταβολές της θερμοκρασίας, ΔT , μεταξύ του δείγματος και μιας ουσίας αναφοράς σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία ή το χρόνο. Τόσο το δείγμα όσο και η ουσία αναφοράς θερμαίνονται ή ψύχονται με σταθερή ταχύτητα κάτω από τις ίδιες ακριβώς πειραματικές συνθήκες.

Σαν ιδέα η διαφορική θερμική ανάλυση διατυπώθηκε για πρώτη φορά από τον Le Chatelier⁷¹ και στη συνέχεια αναπτύχθηκε σε μέθοδο θερμικής ανάλυσης. Συσκευή διαφορικής θερμικής ανάλυσης κατάλληλης για διδασκαλία και έρευνα αναπτύχθηκε πρόσφατα από τους Knier και άλλους.⁷²

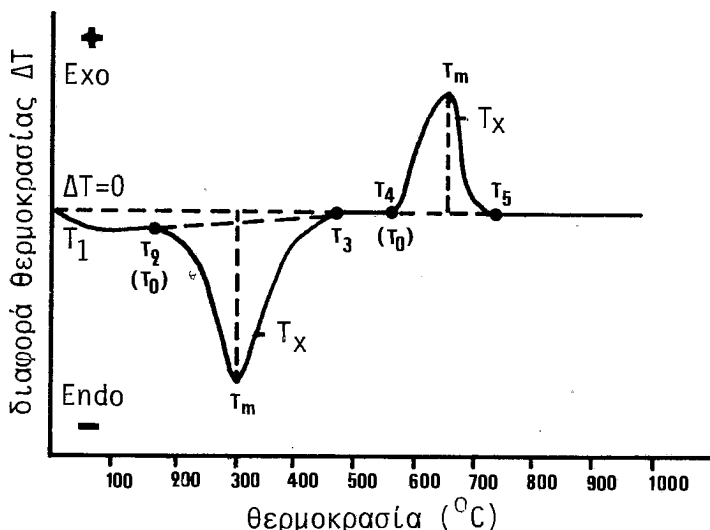
Η απεικόνιση του διαγράμματος που δίνει τις διαφορές θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του αδρανούς υλικού σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία, αποτελεί την καλούμενη καμπύλη διαφορικής θερμοανάλυσης. Τοπική καμπύλη διαφορικής θερμοανάλυσης (καμπύλη DTA) δίνεται στο σχήμα 3.

Οι καμπύλες DTA περιέχουν όλες τις μεταβολές ενθαλπίας που λαμβάνουν χώρα κατά τη θέρμανση του δείγματος, είτε αυτές συνοδεύονται από μεταβολή του βάρους, είτε όχι. Κάθε δε φυσική μεταβολή του δείγματος ή αντίδραση θερμικής διάσπασης του αποτελούν χαρακτηριστικές κορυφές (ενδόθερμες ή εξώθερμες) στην καμπύλη DTA. Έτσι λοιπόν κάτω από κατάλληλες συνθήκες, μπορούμε να προσδιορίσουμε τη θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα κάθε μεταβολή (T_0 ή T_m), καθώς και τη θερμότητα ΔH και την ταχύτητα των αντιδράσεων θερμικής διάσπασης.⁷³

Θεωρία της διαφορικής θερμικής ανάλυσης

Η διαφορική θερμική ανάλυση στηρίζεται στην εξίσωση ροής θερμότητας.

$$\alpha_i \Delta^2 T = \frac{\partial T}{\partial t} \quad (1)$$



ΣΧΗΜΑ 3. Τυπική καμπύλη διαφορικής θερμοανάλυσης, DTA

T_1) Θερμοκρασία στην αρχή της καμπύλης, T_2 ή T_0) χαρακτηριστική θερμοκρασία στην αρχή της απόκλισης της καμπύλης από τη μηδενική γραμμή, T_m) Θερμοκρασία της κορυφής, T_X) Θερμοκρασία στο τέλος του συμβάτος, T_3 , T_5) Θερμοκρασίες επιστροφής της καμπύλης στη μηδενική γραμμή, T_4) Θερμοκρασία έναρξης του εξωθερμικού αποτελέσματος.

Η εξίσωση αυτή περιγράφει τη μεταβολή της θερμοκρασίας συναρτήσει του χρόνου σε οποιοδήποτε σημείο της μάζας του δείγματος ως προς τις τρεις διαστάσεις του χώρου.

Στην παραπάνω εξίσωση το a_i ονομάζεται ικανότητα θερμικής διάχυσης (thermal diffusivity) και δίνεται από τη σχέση $a_i = K/\rho c$ (K = θερμική αγωγιμότητα του δείγματος, ρ = πυκνότητα του δείγματος και c = θερμοχωρητικότητα του δείγματος), $\partial T/\partial t$ είναι η ταχύτητα θέρμανσης και το Δ^2 ο τελεστής Laplace.

Επειδή στην περίπτωση των στερεών ουσιών, επικρατεί η μεταφορά της θερμότητας δι' αγωγής, η εξίσωση της ροής θερμότητας αποτελεί τη βάση για την εξαγωγή των θεωρητικών εξισώσεων που περιγράφουν τις καμπύλες DTA. Κατά την εξαγωγή όμως των εξισώσεων αυτών γίνονται ορισμένες υποθέσεις, ώστε να αποφευχθούν οι δυσκολίες που προκύπτουν από το γεγονός ότι ο μηχανισμός της μεταφοράς θερμότητας δεν είναι επακριβώς γνωστός. Οι υποθέσεις αυτές είναι οι εξής:

- I) Η μεταφορά θερμότητας γίνεται δι' αγωγής.
- II) Οι φυσικές σταθερές (c , ρ , K) του δείγματος και του υλικού αναφοράς δε μεταβάλλονται.
- III) Η ταχύτητα θέρμανσης μεταβάλλεται γραμμικώς με το χρόνο.

Εφόσον ισχύουν οι παραπάνω προϋποθέσεις η επιφάνεια που περικλείεται από την καμπύλη DTA, δίνεται από την παρακάτω σχέση:

$$\frac{M(\Delta H)}{gK} = \int_{t_1}^{t_2} \Delta T dt \quad (2)$$

όπου:

M = ποσότητα του δείγματος

ΔH = θερμότητα αντίδρασης

K = θερμική αγωγιμότητα του δείγματος

ΔT = διαφορά θερμοκρασίας μεταξύ του δείγματος και του υλικού αναφοράς

g = σταθερά του οργάνου (προσδιορίζεται με βάση τη γεωμετρία της συσκευής)

dt = διαφορικό του χρόνου

t_1 και t_2 = χρόνοι κατά την έναρξη και επιστροφή στη βασική γραμμή της καμπύλης DTA

Όπως βλέπουμε η σχέση αυτή συσχετίζει τη θερμότητα αντίδρασης με την επιφάνεια κάτω από την καμπύλη. Έτσι μπορούμε να προσδιορίσουμε τη θερμότητα αντίδρασης με γραφική μέθοδο αρκεί να υπολογίσουμε το εμβαδόν της επιφάνειας, που περικλείεται από την καμπύλη DTA και μιας ευθείας γραμμής που ενώνει το αρχικό και τελικό σημείο της καμπύλης (T_2 , T_m , T_3 , σχήμα 3).

Θα πρέπει τέλος να σημειώσουμε ότι, για να έχουμε επαναλήψιμα αποτελέσματα στη μέθοδο DTA, πρέπει να προηγηθεί έλεγχος και βαθμολόγηση της συσκευής. Επιπλέον, δυσκολίες εφαρμογής αυτής της μαθηματικής σχέσης προκύπτουν διότι δεν είναι γνωστές πάντα οι τιμές από τη βιβλιογραφία π.χ. της θερμικής αγωγιμότητας. Οι δυσκολίες αυτές υπερνικούνται με τη μέθοδο DSC.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν τη διαφορική θερμική ανάλυση είναι όμοιοι με αυτούς που αναφέρθηκαν στη θερμοσταθμική ανάλυση.

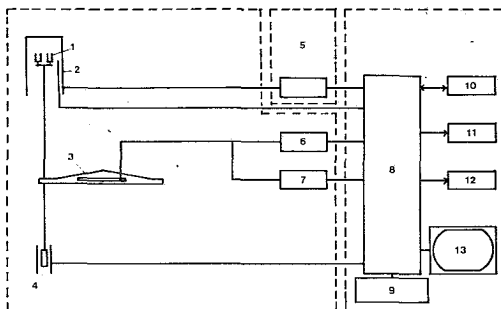
Εφαρμογές της μεθόδου DTA

Η μέθοδος DTA βρίσκει πολλές εφαρμογές στη Χημεία^{53,74-75} όπως π.χ. στον προσδιορισμό θερμότητας αντίδρασης⁷⁶ και ειδικής θερμότητας των ουσιών,⁷⁷⁻⁷⁸ στην κινητική μελέτη⁷⁹⁻⁸⁰ και εύρεση του μηχανισμού των αντιδράσεων και στον προσδιορισμό διαγραμμάτων φάσης σε συστήματα πολλών συστατικών.⁸¹⁻⁸² Χρησιμοποιείται επίσης στη γεωργική Χημεία⁷⁵ και στη φαρμακευτική έρευνα.⁸³⁻⁸⁴

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η ακρίβεια των ποσοτικών προσδιορισμών με βάση τη μέθοδο DTA περιορίζεται σε $\pm 5\%$. Γι αυτό το λόγο η μέθοδος DTA είναι καλύτερη μέθοδος ποιοτικών αναλύσεων και όχι ποσοτικών όπου υπερέχει η μέθοδος DSC.

4. Συνδυασμός θερμοσταθμικής και διαφορικής θερμικής ανάλυσης (TG/DTG/DTA)

Η τεχνική αυτή⁸⁵⁻⁸⁷ αποτελεί συνδυασμό των δύο κυριότερων μεθόδων TG και DTA με ταυτόχρονη παραγωγή της καμπύλης TG (καμπύλης DTG). Η συσκευή που χρησιμοποιείται σ' αυτή τη μέθοδο TG/DTG/DTA ονομάζεται παραγωγόγραφος (derivatograph) και επινοήθηκε από τους Paulik και Erdey⁸⁸ στην περίοδο 1955-1958. Ο παραγωγόγραφος μπορεί να καταγράψει αυτόματα φωτογραφικά⁸⁹ τις καμπύλες TG, DTG και DTA σαν συνάρτηση της θερμοκρασίας του δείγματος η οποία επίσης καταγράφεται (καμπύλη T). Πρόσφατο επίτευγμα διαρκών εξελίξεων των τελευταίων δεκαετιών είναι η κατασκευή σύγχρονου παραγωγόγραφου, που λειτουργεί με μικροεπεξεργαστή (microprocessor). Σχηματικό διάγραμμα ενός τέτοιου παραγωγόγραφου, παραγωγόγραφος-C, δίνεται στο σχήμα 4.



ΣΧΗΜΑ 4. Σχηματική παράσταση του σύγχρονου παραγωγογράφου - C
 1) χωνευτήρια, 2) φούρνος, 3) ζυγός, 4) ανιχνευτής απόκλισης, 5) θέρμανση, 6-7) ανάλυση και προσαρμογή μέτρησης-απόβαρου, 8) μνήμη, 9) πληκτρολόγιο, 10) μονάδα υποδοχής δισκέτας, 11) υποτυπωτής, 12) καταγραφείας, 13) μονάδα ενδείξεων.

5. Κινητική μελέτη θερμοανλυτικών καμπύλων

5.1. Κινητική επεξεργασία διά της θερμοσταθμικής μεθόδου, TG

Με τη θερμοσταθμική ανάλυση μπορούμε να προσδιορίσουμε βασικές κινητικές παραμέτρους μιας χημικής αντίδρασης, όπως τη σταθερά ταχύτητας (k), την ενέργεια ενεργοποίησης (E), την τάξη της αντίδρασης (η) και τον παράγοντα συχνότητας (A): Ο παράγοντας συχνότητας A είναι η σταθερά στην εξίσωση του Arrhenius ($k = A e^{-E/RT}$) και παρέχει την τιμή που θα είχε η σταθερά ταχύτητας εάν όλα τα μόρια ήταν ενεργά. Επίσης, ισχύει η σχέση ($A = Z \cdot P$) όπου το Z δίνει τη συχνότητα συγκρούσεων των μορίων, ενώ το P παρέχει την απόκλιση από την ιδανική συμπεριφορά και δίνει τον παράγοντα πιθανότητας, είναι δε $P < 1$.

Το ενδιαφέρον για την κινητική και το μηχανισμό των αντιδράσεων θερμικής διάσπασης σε στερεή κατάσταση είναι αυξημένο όσον αφορά τα απλά άλατα των μετάλλων, όπως οξαλικά,⁹⁰ οξικά,⁹¹ υπερχλωρικά⁹² και θειικά.⁹³ Γενικά, η κινητική μελέτη βασίζεται στην παρατήρηση της αλλαγής του βάρους μετά του χρόνου και παρακολουθείται είτε από στατική ή ισοθερμική (isothermal)⁹⁴⁻⁹⁵ είτε από μη ισοθερμική ή δυναμικής θέρμανσης μέθοδο (non-isothermal).⁹⁶⁻⁹⁷

Στατική ή ισοθερμική μέθοδος

Με τη μέθοδο αυτή προσδιορίζεται ο «βαθμός μετατροπής» (α) του δείγματος σαν συνάρτηση του χρόνου, ενώ η θερμοκρασία παραμένει σταθερή. Κατά το πείραμα το δείγμα εισάγεται σ' ένα προθερμαινόμενο σε ορισμένη θερμοκρασία θερμοζυγό και η αλλαγή βάρους καταγράφεται συνέχεια και αυτόματα σαν συνάρτηση του χρόνου. Τα δεδομένα που αποκτούνται παρουσιάζονται σε διαγράμματα των τιμών α προς t . Οι καμπύλες με σχήμα σιγμοειδές είναι χαρακτηριστικές του μηχανισμού,^{69, 98} με τον οποίο συμβαίνει η διάσπαση των στερεών. Σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις θερμικών διασπάσεων των στερεών σαν βασικός μηχανισμός έχει

προταθεί η πυρηνοποίηση (Nucleation theory)⁹⁹⁻¹⁰⁰ που έχει αποδειχθεί πειραματικά ότι είναι φαινόμενο επιφανειακό και συνδέεται με τις απώλειες της επιφάνειας.

Ο υπολογισμός των κινητικών δεδομένων είναι δύσκολος, εάν ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι άγνωστος. Το καθοριστικό στάδιο της ταχύτητας αντίδρασης της θερμικής διάσπασης της στερεής κατάστασης (rate limiting step or rate determining factor) περιγράφει το βραδύτερο στάδιο και μπορεί να αντιστοιχεί είτε σε διάχυση (diffusion)¹⁰¹⁻¹⁰³ είτε σε πυρηνοποίηση (Avrami και Erofeev)¹⁰⁴⁻¹⁰⁶ είτε σε αντιδράσεις στην επιφάνεια επαφής φάσεων¹⁰⁷⁻¹⁰⁹ (reactions at the phase boundary) (Prout και Tompkins).¹¹⁰

Ορισμένες μέθοδοι υπολογισμού βασίζονται στην υπόθεση ότι η κινητική μπορεί να αποδοθεί με την τυπική κινητική εξίσωση τροποποιημένη για τη στερεή κατάσταση με τη μορφή

$$\frac{da}{dt} = k f(a) \quad (3)$$

όπου k = σταθερά ταχύτητας, t = χρόνος, a = βαθμός μετατροπής. Με ολοκλήρωση της εξίσωσης 3 προκύπτει ότι

$$\frac{da}{f(a)} = k t \quad (4)$$

Το ορισμένο ολοκλήρωμα της παραπάνω σχέσης συμβολίζεται συνήθως με $g(a)$. Θα έχουμε δηλαδή

$$g(a) = \int_0^a \frac{da}{f(a)} \quad (5)$$

Οι συναρτήσεις $f(a)$ και $g(a)$ εξαρτώνται από το μηχανισμό της αντίδρασης. Στη βιβλιογραφία^{94, 95, 111} παρέχονται πίνακες για διάφορες αλγεβρικές εκφράσεις αυτών των συναρτήσεων. Η μορφή των συναρτήσεων αυτών αντιστοιχεί σε διάφορους τυπικούς μηχανισμούς που λαμβάνουν χώρα στις διασπάσεις της στερεής κατάστασης, αλλά και σε διάφορες τιμές της θεωρούμενης τάξης της αντίδρασης (n). Οι συμβολισμοί δόθηκαν από τους Sharp και άλλους το 1966.¹⁰⁸

Η σωστή επιλογή των συναρτήσεων $g(a)$ μας οδηγεί σε γραμμική συνάρτηση στο διάγραμμα εξάρτησης της $g(a)$ από το χρόνο t . Από ένα τέτοιο διάγραμμα και από την κλίση της αντίστοιχης ευθείας προσδιορίζεται τελικά η σταθερά ταχύτητας της διάσπασης, k .

Η ενέργεια ενεργοποίησης E μπορεί να προσδιοριστεί από το διάγραμμα των τιμών $\log k$ σε σχέση με τις τιμές $1/T$ εφαρμόζοντας την εξίσωση του Arrhenius.

Δυναμική ή μη ισοθερμική μέθοδος

Σαν δυναμική μέθοδος ορίζεται ο προσδιορισμός του βαθμού μετατροπής a σε συνάρτηση με το χρόνο t , κατά τη διάρκεια μιας γραμμικά ανυψούμενης θερμοκρασίας. Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων¹¹² μπορούν να προσδιοριστούν από μια

μόνο θερμοσταθμική καμπύλη χρησιμοποιώντας ένα μόνο δείγμα. Είναι ευκολότερη της ισοθερμικής αλλά παρουσιάζει το μειονέκτημα ότι απαιτούνται ακριβώς καθορισμένες πειραματικές συνθήκες, όταν θέλουμε να έχουμε ακριβή αποτελέσματα και εφαρμόζεται σε ταχείες αντιδράσεις. Επίσης, οι κινητικές σταθερές που προκύπτουν με τη δυναμική μέθοδο δεν έχουν φυσική σημασία και είναι μόνο εμπειρικές.

Η επεξεργασία των αποτελεσμάτων γίνεται με τη βοήθεια της τυπικής κινητικής εξίσωσης που αναφέρθηκε στη στατική μέθοδο, για αντιδράσεις «η-τάξης»* (εξ. 6),

$$\frac{da}{dt} = k(1-a)^n \quad (6)$$

χρησιμοποιώντας για την επίλυσή της δύο κατηγορίες μεθόδων:

- I) της διαφόρισης¹¹³⁻¹¹⁵ με κυριότερη των Freeman και Carroll¹¹⁴ και
 II) της ολοκλήρωσης και προσέγγισης.¹¹⁶⁻¹¹⁹

Κατά τη δεύτερη κατηγορία μεθόδων μετά από συνδυασμό των εξισώσεων του Arrhenius, της τυπικής κινητικής εξίσωσης και της σχέσης $q = dT/dt$, που δίνει την ταχύτητα θέρμανσης, προκύπτει η εξίσωση 7,

$$\frac{da}{f(a)} = \frac{A}{q} \cdot e^{-E/RT} \cdot dT \quad (7)$$

η ολοκλήρωση της οποίας δίνει την καμπύλη TG.¹²⁰⁻¹²² Η επίλυση της εξίσωσης αυτής είναι πολύπλοκη και γίνεται με ολοκλήρωση α) του αριστερού μέλους, οπότε προκύπτει η συνάρτηση $g(a)$ και β) με ολοκλήρωση του δεξιού μέλους ως προς τη θερμοκρασία εφαρμόζοντας διάφορες προσεγγίσεις. Προς το σκοπό αυτό προτείνονται μέθοδοι από τις οποίες οι απλούστερες είναι των Doyle¹¹⁸⁻¹¹⁹ και Ozawa.¹²³ Τροποποιήσεις πάνω σ' αυτή τη μέθοδο έγιναν από τους Coats και Redfern.¹²⁴ Αργότερα άλλοι συγγραφείς προσπάθησαν να βρουν εμπειρικές εξισώσεις απλουστευμένες που να ταιριάζουν με την αντίδραση διάσπασης του στερεού, έχοντας ως βάση τη γενική κινητική εξίσωση¹²⁵⁻¹²⁸ (3).

Τα τελευταία χρόνια έχουν αναπτυχθεί προγράμματα σε computers για την καλύτερη και ταχύτερη εύρεση των κινητικών παραμέτρων μιας αντίδρασης.^{97, 111, 129-134}

5.2. Κινητική επεξεργασία δια της μεθόδου DTA

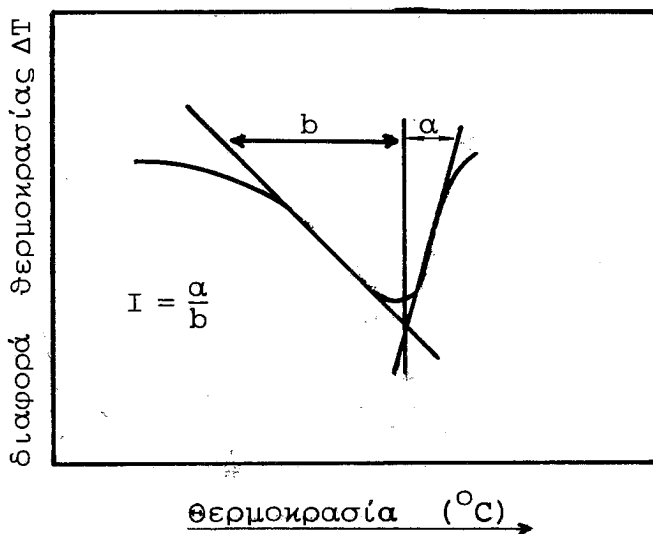
Από τις καμπύλες DTA μπορούμε να πληροφορηθούμε για το μηχανισμό και την κινητική της πορείας μιας χημικής αντίδρασης. Από το γενικό σχήμα της καμπύλης (αν και αυτό μπορεί να επηρεασθεί από πειραματικούς παράγοντες) μπορούμε να χαρακτηρίσουμε την αντίδραση δηλ. εάν είναι απλή αλλαγή φάσης ή αντίδραση ελεγχόμενης διάχυσης. Κατά την κινητική επεξεργασία των καμπύλων DTA χρησιμοποιούμε την ολική επιφάνεια της καμπύλης, που οφείλεται στην ερευνοούμενη αντίδραση, τη μέγιστη απόκλιση, που αντιπροσωπεύει τη μέγιστη ταχύτητα αντίδρα-

* (όταν $f(a) = (1-a)^n$ και $n = 0, 1/2, 2/3, 1, 2$).

σης και τη συμμετρία. Η καμπύλη DTA χαρακτηρίζεται από τις θερμοκρασίες T_0 , T_m , T_x (σχήμα 3). Όταν η θερμοκρασία μετρείται στο κέντρο του δείγματος, τότε η θερμοκρασία της κορυφής (T_m) είναι το κυριότερο σημείο θερμοκρασίας. Εάν η θερμοκρασία μετρείται στο υλικό αναφοράς, τότε ο μετασχηματισμός περατούται μετά την κορυφή και το σπουδαιότερο σημείο θερμοκρασίας είναι αυτό που αρχίζει η αντίδραση (T_0).

Οι τιμές των κινητικών παραμέτρων μπορούν να εξαχθούν με διάφορες υποθέσεις (κεφ. 3, θεωρία διαφορικής θερμικής ανάλυσης) βασιζόμενες στην ταχύτητα της αντίδρασης, την εξίσωση του Arrhenius και τη θεμελιώδη κινητική εξίσωση, όπως και στην περίπτωση της μεθόδου TG. Οι κυριότερες μέθοδοι που αναπτύχθηκαν προς το σκοπό αυτό είναι οι εξής:

1. Μέθοδος Murray και White¹³⁵: προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης μελετώντας τη σχέση μεταξύ ταχύτητας διάσπασης και ταχύτητας θέρμανσης.
2. Μέθοδος Kissinger¹³⁶: Ο Kissinger βρήκε ότι η θερμοκρασία και το σχήμα της κορυφής εξαρτώνται από την ταχύτητα θέρμανσης και προσδιόρισε την ενέργεια ενεργοποίησης και τον παράγοντα συχνότητας. Επίσης, η τάξη της αντίδρασης μπορεί να προκύψει από τη μορφή που παρουσιάζει η κορυφή της αντίστοιχης καμπύλης DTA (σχήμα 5).



ΣΧΗΜΑ 5. Μέθοδος προσδιορισμού συμμετρίας της καμπύλης DTA σύμφωνα με τον Kissinger.

3. Μέθοδος Piloyan και των συνεργατών του^{126,137}: Προσδιορίζεται η ενέργεια ενεργοποίησης από μια μόνο καμπύλη, που καταγράφεται με αυθαίρετη ταχύτητα θέρμανσης όταν πραγματοποιείται η διάσπαση της στερεής ουσίας, εφαρμόζοντας μια πολύ απλή εξίσωση.
4. Μέθοδος Borchardt και Daniels¹³⁸⁻¹³⁹: Οι ερευνητές αυτοί υπολόγισαν τη σταθερά ταχύτητας ομογενών μιγμάτων αντιδράσεων και διαλυμάτων, βασιζόμενοι σε

διάφορες υποθέσεις. Το μειονέκτημα της μεθόδου είναι η δύσκολη εύρεση του η , πράγμα το οποίο αίρεται με τη μέθοδο των Freeman και Carroll.

5. Μέθοδος Freeman και Carroll¹¹⁴: Σύμφωνα μ' αυτή υπολογίζονται η ενέργεια ενεργοποίησης και η τάξη της αντίδρασης. Η μέθοδος μειονεκτεί στο ότι δεν δίνει επαναλήψιμα αποτελέσματα κατά τον υπολογισμό της τάξης αντίδρασης.

Τροποποίηση της μεθόδου Borchardt και Daniels για τα στερεά δίνουν ο Reich¹⁴⁰ και ο Ravindran.¹⁴¹

Πρόσφατα, αναπτύχθηκε νέα μέθοδος υπολογισμού κινητικών παραμέτρων (E, η , A) χρησιμοποιώντας δεδομένα DTA, από τους Egorov και Komarov.⁸⁰ Επίσης, αναπτύχθηκαν και προγράμματα σε computers όσον αφορά την κινητική επεξεργασία με τη μέθοδο DTA,^{73, 142} όπως και στην περίπτωση της μεθόδου TG.

Καταλήγοντας, πρέπει να τονίσουμε ότι η σωστή επεξεργασία της κινητικής των αντιδράσεων με τη μέθοδο DTA είναι πολύ δύσκολη και γ' αυτό το λόγο προτιμάται η μέθοδος TG.¹⁴³⁻¹⁴⁵ Παρ' όλα αυτά η μέθοδος DTA χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα για τον υπολογισμό του ΔH και Cp, όπως ήδη έχει αναφερθεί (κεφάλαιο 3, εφαρμογές της μεθόδου DTA).

Summary

Thermogravimetric (TGA) and differential thermal analysis (DTA)

M. Lalia-Kantouri

From the most important methods of thermal analysis are the thermogravimetry (TG) and differential thermal analysis (DTA). In thermogravimetry the sample is heated or cooled at controlled rate and its weight is continuously recorded as a function of time or temperature. The thermogravimetric (TG) and the derivative thermogravimetric (DTG) curves, taken from the instrument, reveal information concerning the thermal stability and the composition of initial and intermediate compounds, the formation of intermediate products when gaseous compounds are formed, and the nature of the residue.

A modification of the TG technique is the QIA (Quasi-isothermal, quasi-isobaric analysis) whereby a programmer, with a dynamic heating programme, raises the temperature of the sample quickly as long as no weight changes occur in the sample. As soon as a decomposition begins, the temperature remains constant up to the end of the process. Moreover, the partial pressure of the gaseous decomposition products, contacting the sample remains constant (quasi-isobaric) during the whole transformation process. This can be achieved with the derivatograph properly modified.

The differential thermal analysis (DTA) is a technique of recording the temperature difference between the sample and a reference material against time or temperature, as the two specimens are subjected to identical temperature regimes, in an environment heated or cooled. The obtained (DTA) curves indicate enthalpy changes, during the heating of the sample, which are given as characteristic peaks (endothermic or exothermic). Moreover, under suitable conditions, we can determine the temperature at which the transformation occurs (T_0 or T_m) as well as the heat and the reaction rate of the thermal decomposition.

Basic kinetic parameters of a chemical reaction such as rate constant, activation energy, reaction order and the frequency factor (k, E, n, A), also can be determined by TG and DTA methods.

Βιβλιογραφία

1. Wendlandt, W.W.: "Thermal methods of Analysis" Interscience - John Wiley, New York (1964).
2. Wendlandt, W.W. and Smith, J.P.: "The Thermal Properties of Transition Metal Amine Complexes" Elsevier, Publishing Company, Amsterdam (1967).
3. Carunchio V., Antonelli, M.L., Bucci R., Girelli A.M., Magri A.D., Messina A.: *Gazz. Chim. Ital.*, **112**, (3-4), 149 (1982).
4. Zielenkiewicz W. and Margas E.: I National Conference on Calorimetry, Zakopane, 1973.
5. David, D.J.: "Analytical Calorimetry" Vol. 2, p.p. 369-387, edited by Porter, R.S. and Jonson, J.F., Plenum Press, New York-London (1970).
6. Marano R.T.: *Thermochim. Acta*, **26**, 27 (1979).
7. Gaur V., Mehta A. and Wunderlich B.: *J. Thermal Anal.*, **13** (1), 71 (1978).
8. Mathot V.B.F. and Pijpers M.F.J.: *J. Thermal Anal.*, **28**, 349 (1983).
9. Wendlandt W.W.: *Anal. Chim. Acta*, **33**, 98 (1965).
10. Gravelle, P.C.: "Annual Meeting of the Franch Association of Calorimetry and Thermal Analysis, ICAT 80" Barcelona, Spain, June 1980.
11. Karmazsin E., Satre P. and Vergnon P.: *J. Thermal Anal.*, **28**, 279 (1983).
12. Garn, P.D.: "Thermoanalytical methods of investigation" Chap. 12.4, AP, New York (1965).
13. Wendlandt W.W. and Simmons E.L.: *Anal. Chim. Acta*, **35**, 461 (1966).
14. Fabretti A.C., Ferrari M., Franchini G.C., Giusti A., Preti C., Tosi G.: *Transition Met. Chem.*, **8** (1), 8 (1983).
15. Παραπομπή 12, Chap. 14.
16. Barnes P.A. and Stephenson G.: *Anal. Proc. (London)*, **18** (12), 538 (1981).
17. Cuthrell R.E.: *J. Appl. Polym. Sci.*, **12**, 955 (1968).
18. Godron, E.S.: "Thermal Analysis" Vol. 1, p.p. 667-682, edited by Schwenker, R.F. Jr and Garn, P.D., Academic Press, New York, (1969).
19. Maruta M., Ito K., Kunimatsu Y., Yamada K.: *Therm. Anal. Proc. Int. Conf.*, 5th, 473 (1977).
20. Gill, S.P.: International Laboratory, issue 2, p. 78, April 1984.
21. Tyrell J.V. and Beezer A.E.: "Thermometric Titrimetry" Chapman and Hall, London (1968).
22. Bark, L.S. and Bark, S.M.: "Thermometric Titrimetry" Pergamon press, Oxford (1969).
23. Vaughan, A.: "Thermometric and Enthalpimetric Titrimetry" Van Nostrand Reinhold, London (1973).
24. Szabadvary F. and Buzagh-Gere E.: *J. Thermal Anal.*, **15** (2), 389 (1979).
25. Strauss H.: *Chem. Tech.*, **34** (7), 374 (1982).
26. Brandstetz J.: *J. Thermal Anal.*, **14**, 157 (1978).
27. Wasilewski J.C., Pei P.T. and Jordan S.: *J. Anal. Chem.*, **36**, 2131 (1964).
28. Eatough D.J.: *J. Thermal Anal.*, **14**, 45 (1978).
29. Marik-Korda P., Eröss-Kiss K. and Strauss H.: *J. Thermal Anal.*, **29** (1), 153 (1984).
30. Bark L.S. and Opasniputh V.: *J. Thermal Anal.*, **26**, 291 (1983).
31. Marik-Korda P.: *J. Thermal Anal.*, **13**, 357 (1978).
32. Velich V., Ruzicka K. and Vasickova M.: *J. Thermal Anal.*, **29**, 353 (1984).
33. Ankavi A.A. and Bark L.S.: *J. Thermal Anal.*, **26**, 139 (1983).
34. Zielenkiewicz W.: *J. Thermal Anal.*, **29**, 179 (1984).
35. Mauer, R. and Wiedeman, H.G. "Thermal Analysis" Vol. 1, p. 177, edited by Schwenker, R.F. Jr and Garn, P.D., Academic Press, New York (1969).
36. Ayres W.M. and Bens E.M.: *Anal. Chem.*, **33**, 568 (1961).
37. Barnes P.A.: *Proc. Eur. Symp. Therm. Anal.*, 1st, 36 (1976); *Chem. Abst.*, **87**, (1977) 94854.
38. Wendlandt W.W.: *Anal. Chem.*, **54**, 97R (1982).
39. Keatch, C.J.: "An Introduction to Thermogravimetry" Heyden-Sadtler, London (1969).
40. Blazek, A.: "Thermal Analysis" Van Nostrand Reinhold, London (1973).

41. Honda K.: *Sci. Repts. Tokoka Imp. Univ., Ser. IV*, 97 (1915); *Chem. Abst.*, (1915) 2610.
42. Guichard M.: *Bull. Soc. Chim. France, Ser. 37*, **62**, 251, 38 (1925).
43. Chevenard P., Wache X., R. de la Tullage: *Bull. Soc. Chim. France, Mem. Ser. (5)*, **11**, 41 (1944).
44. Duval, C.: "Inorganic Thermogravimetric Analysis" Elsevier Publishing Company, London (1963).
45. Garn P.D.: *Anal. Chem.*, **29**, 839 (1957).
46. Hyadt E.P., Cutler I.B. and Wadsworth M.E.: *Bull. Am. Ceram. Soc.*, **35**, 180 (1956).
47. Παπατομή 12, Chap. 10.3.
48. Wiedeman, H.G. and Bayer, G.: "Trends and Application of Thermogravimetry" in "Topics in Current Chemistry" p. 37, 70, 103, Springer-Verlag, Berlin (1977).
49. Παπατομή 12, Chap. 9.3.
50. Wiedemann, H.G.: in "Vacuum Microbalance Techniques" Vol. 7, p. 217, Plenum Press, New York (1970).
51. Mettler, Thermal Techniques Series, Technical Bulletin T-104 (Separate sheet).
52. Mc Cown M.S. and Hassison D.P.: *Fuel*, **61** (11), 11499 (1982).
53. Wendlandt W.W.: *Anal. Chem.*, **56** (5), 250 R (1984).
54. Baur P.: *Power*, **127** (3), 91 (1983).
55. Tanaka H., Sadamoto T.: *Thermochim. Acta*, **54** (3), 273 (1982).
56. Flynn J.H.: *Proc. Eur. Symp. Therm. Anal.*, 2nd, 223 (1981).
57. Mackenzie R.C.: *Anal. Proc (London)*, **19** (4), 202 (1982).
58. Criado J.M.: *Thermochim. Acta*, **28**, 307 (1979).
59. Paulik F. and Paulik J.: *J. Thermal Anal.*, **5**, 253 (1973).
60. Paulik F. and Paulik J.: *Thermochim. Acta*, **4**, 189 (1972).
61. Sørensen O.T.: *Thermochim. Acta*, **29**, 211 (1979).
62. Newkirk A.E.: *Thermochim. Acta*, **2**, 1-23 (1971).
63. Sørensen O.T.: *Thermochim. Acta*, **50**, 163 (1981).
64. Paulik J. and Paulik F.: *Hungarian Scientific Instruments*, **34**, 15 (1975).
65. Paulik J., Paulik F., Buzagh-Gere E. and Arnold M.: *Thermochim. Acta*, **31**, 93 (1979).
66. Wiczorek-Ciurowa K., Paulik J. and Paulik F.: *J. Thermal Anal.*, **28**, 405 (1983).
67. Paulik, J. and Paulik, F.: in series Wilson-Wilson "Comprehensive Analytical Chemistry". Vol. 12, edited by Svehla G. part A. and Wendlandt W.W., Elsevier Publishing Company, Amsterdam (1981).
68. Mackenzie, R.C.: "Differential Thermal Analysis" Academic Press, London (1970).
69. Schultze, D.: "Differential Thermoanalyse" Deutscher Verlag der Wissenschaften, Berlin (1972).
70. Koch, E.: "Non-isothermal Reaction Analysis" Academic Press, London (1977).
71. Le Chatelier H.: *Bull. Soc. Fr. Miner. Cristallogr.*, **10**, 204 (1887).
72. Kniep R., Mootz D. and Schaefer A.: *Thermochim. Acta*, **29**, 1121 (1979).
73. Schmidt R., Schoen G.: *Thermochim. Acta*, **57** (2), 125-40 (1982).
74. Redfern J.P.: *J. Thermal Anal.*, **27** (2), 427-438 (1983).
75. Day F.R. and Hamilton D.J.: *J. Thermal Anal.*, **29**, 317 (1984).
76. Spiel S.: *U.S. Bur. Mines, Rept. Invest.*, No. 3764 (1944).
77. Adam G., Müller E.H.: *Kolloid Z., Polymere*, **192**, 29 (1963).
78. Balcerowiak W.: *J. Thermal Anal.*, **26** (2), 245 (1983).
79. Marotta A., Sarello S., Buri A.: *Thermochim. Acta*, **56**(2), 193 (1982).
80. Egorov M.E., Komarov V.S.: *Dokl. Akad. Nauk BSSR*, **26** (7), 624 (1982); *Chem. Abst.*, **97** (8), (1982), 61789 p.
81. Hildebrandt W.H.: *Metall. Trans. A*, **10**, 1045 (1979).
82. Nassau K., Wang C.A., Grasso M.: *J. Am. Ceram. Soc.*, **62**, 503 (1979).
83. Fezzari, H.: "Thermal Analysis" Vol. 1, p.p. 41-64, edited by Schwenker, R.F. Jr and Garn, P.D., Academic Press, New York (1969).
84. Wesolowski M.: *Acta Pharm. Jugosl.*, **32** (4), 303 (1982).
85. Paulik F., Paulik J. and Erdey L.: *Talanta* **13**, 1405-1430 (1966).
86. Paulik F., Paulik J. and Erdey L.: *Anal. Chim. Acta*, **41**, 170 (1968).

87. Natu G.N., Kulkarni S.B. and Dhar P.S.: *J. Therm. Anal.*, **23**, 101 (1982).
88. Paulik F., Paulik J. and Erdely L.: *Z. Anal. Chem.*, **160**, 240 (1958).
89. Burger, K.: "Coordination Chemistry, Experimental Methods" Sec. 10, p. 323, Butterworths, London (1973).
90. Macklen E.D.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 1229 (1967).
91. Clough P.S., Dollimore D. and Grundy P.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 361 (1969).
92. Acheson R.J. and Jacobs P.W.: *Can. J. Chem.*, **47**, 3031 (1969).
93. Thomas J.M. and Renshaw G.P.: *J. Chem. Soc. (A)*, 2749 (1969).
94. Palanisamy T., Gopalakrishnan J., Viswanathan B., Srinivasan V. and Sastri M.V.C.: *Thermochim. Acta*, **2**, 265 (1971).
95. Criado J.M., Morales J. and Rives V.: *J. Thermal Anal.*, **14**, 221 (1978).
96. Maciejewski M.: *J. Thermal Anal.*, **14**, 196 (1978).
97. Zsako J. and Zsako J. Jr.: *J. Thermal Anal.*, **19**, 333 (1980).
98. Jacobs, P.W.M. and Tompkins, F.C.: "Chemistry of the Solid State" edited by Garner W.E., Butterworths, London (1955).
99. Yoganarasimhan, S.R.: in "Modern Aspects of Solid State Chemistry", Chap. IV, edited by Rao C.N.R., Plenum Press, New York-London (1970).
100. Young, D.A.: "Decomposition of Solids", Pergamon Press, Oxford (1966).
101. Ginstling A.M., Brounshtein B.I.: *Zh. Prikl. Khim.*, **29**, 1870 (1956).
102. Jander W.: *Z. Anorg. Allgem. Chem.*: **1**, 163 (1927).
103. Valensi G.: *J. Chim. Phys.*, **47**, 489 (1950).
104. Avrami M.: *Chem. Phys.*, **8**, 212 (1940).
105. Erofeev B.V.: *Dokl. Akad. Nauk BSSR*, **52**, 511 (1946).
106. Tanaka H., Ohshima S., Ichiba S., Negita H.: *Thermochim. Acta*, **48**, 137 (1981).
107. Brindley G.W., Sharp J.H., Patterson H.I., Achar B.N.N.: *Am. Mineralogist*, **52**, 201 (1967).
108. Sharp J.H., Brindley G.W. and Achar B.N.N.: *Proc. Intern. Clay Conf., Jerusalem*, **1**, (1966); *J. Am. Ceram. Soc.*, **49** (7), 379 (1966).
109. Masuda Y.: *Thermochim. Acta*, **39**, 235 (1980).
110. Prout E.G. and Tompkins F.C.: *Trans. Faraday Soc.*, **40**, 488 (1944).
111. Reich L., Stivala S.S.: *Thermochim. Acta*, **55** (3), 385 (1982).
112. Ségál, E. and Fatu, D.: "Introduction to non-isothermal kinetics" (Introduction in cinetica neizoterma). Academiei Republicii Socialiste Romania, Bucuresti (1983).
113. Kofstand P.: *Nature*, **179**, 1362 (1957).
114. Freeman E.S. and Carroll B.: *J. Phys. Chem.*, **62**, 394 (1958).
115. Anderson D.A. and Freeman E.S.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **1**, 192 (1959).
116. Van Krevelen D.W., Van Heerden C. and Huntjens F.J.: *Fuel (London)*, **30**, 253 (1951).
117. Friedman H.L.: *J. Polymer Sci.*, (C) **No 6**, 183 (1964).
118. Doyle C.D.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **5**, 285 (1961).
119. Doyle C.D.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **6**, 639 (1962).
120. Satava V.: *Silikaty*, **5**, 68 (1961).
121. Sestak S.: *Silikaty*, **11**, 153 (1967).
122. Zsako J.: *J. Phys. Chem.*, **72**, 2406 (1968).
123. Osawa T.: *Bull. Chem. Soc. Japan*, **38**, 1881 (1965).
124. Coats A.W. and Redfern J.P.: *Nature*, **201**, 68 (1964).
125. Reich L.: *J. Polymer Sci.*, **4**, 423 (1968).
126. Piloyan G.O., Ryabchnikov I.D., Novikova O.S.: *Nature*, **212**, 1229 (1966).
127. Piloyan G.O. and Novikova O.S.: *R.J. Inorg. Chem.*, **12**, (3), 313 (1967).
128. Reich L.: *Makromolek. Chem.*, **105**, 223 (1967).
129. Swaminathan V., Madhavan N.S.: *Thermochim. Acta*, **33**, 367 (1979).
130. Zsako J.: *J. Thermal Anal.*, **15**, 369 (1979).
131. Swaminathan V., Madhavan N.S.: *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, **3** (2), 131 (1981); *Chem. Abst.*, **96** (1982), 41669a.
132. Reich L., Stivala S.S.: *Thermochim. Acta*, **58**, (3), 383 (1982).
133. House J.E., Jr: *Thermochim. Acta*, **57**, (1), 47 (1982).

134. Beech, G.: "Fortran IV in Chemistry. An Introduction to Computer-assisted Methods" Chap. 3., John Willey & Sons, London (1975).
135. Murray P., White J.: *J. Trans. Brit. Cer. Soc.*, **48**, 187 (1949); **54**, 137, 189, 204 (1955).
136. Kissinger H.E.: *Anal. Chem.*, **29**, 1702 (1957).
137. Piloyan, G.O.: "Vredeniev teoryu termischeskago analiza", Izd. Akad. Nauk. Moscow, (1964).
138. Borchardt H.J. and Daniels F.: *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 41 (1957).
139. Borchardt H.J. and Daniels F.: *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **12**, 252 (1960).
140. Reich L.: *J. Appl. Polymer Sci.*, **10**, 813 (1966).
141. Ravindran P.V.: *J. Thermal Anal.*, **18**, 29 (1980).
142. Anderson H., Witte E., Haberland D.: *Z. Phys. Chem. (Leipzig)*, **264** (3), 409 (1983).
143. Lalia-Kantouri M., Christofides A. and Manoussakis G.E.: *J. Thermal Anal.*, **29**, 279 (1984).
144. Lalia-Kantouri M. and Manoussakis G.E.: *J. Thermal Anal.*, **29**, 1151 (1984).
145. Lalia-Kantouri M. Christofides A. and Manoussakis G.E.: *J. Thermal Anal.*, **30** (2), 399 (1985).

SYNTHESIS AND STUDY OF NEW DITHIOCARBAMATE COMPLEXES OF OXO-MOLYBDENUM-(V) and -(VI)

S. PAPASTEFANO, P. KARAGIANNIDIS and G.E. MANOUSSAKIS

Department of General and Inorganic Chemistry, Thessaloniki, Greece

(Received October 10, 1984)

Summary

The reaction of molybdenum-(VI) oxotetrachloride and molybdenum-(V) oxotrichloride with the ligands; 2-methyl-, 4-methyl- and 2,6-dimethyl- pyridinedithiocarbamates has been investigated. The isolated complexes have been studied by various spectroscopic methods (ir, uv, vis, H^1 -nmr) supporting with magnetic susceptibility and thermogravimetric analysis. The results of this study suggests a binuclear structure with sulfur atom bridge, for the obtained complexes.

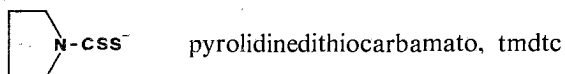
These complexes have the general formulae: $MoO(Rdtc)_2Cl$, $MoO(Rdtc)_3$, $MoO(Rdtc)_2Cl_2$, $MoO(Rdtc)_3Cl$, $MoO(Rdtc)_4$

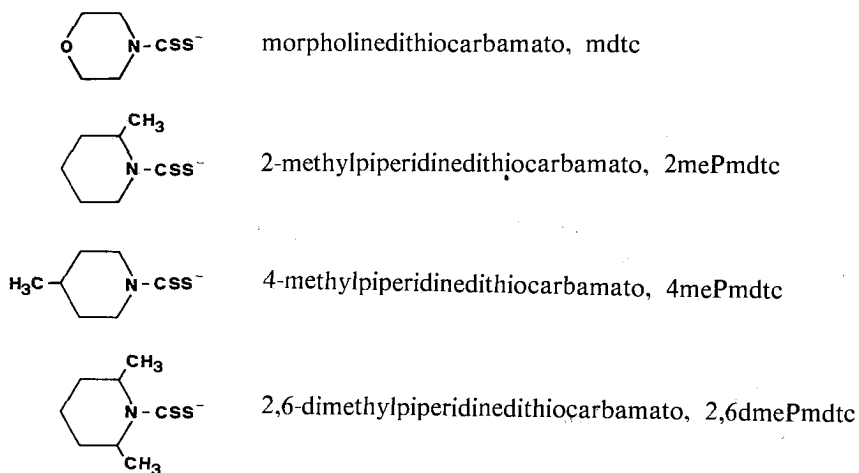
Key words: Oxomolybdenum (V), Oxomolybdenum (VI), Dithiocarbamate complexes, Spectroscopy infrared, uv, visible, nmr, magnetic susceptibility, thermogravimetric analysis.

Introduction

The coordination chemistry of molybdenum in its higher oxidation states (IV-VI) continues to attract a lot of research interest in view of the catalytic activity in vivo^{1,2} and in vitro^{3,4} reactions. Specifically, complexes with sulfur-containing ligands are of particular interest since they are useful for defining structural and spectroscopic features.⁵⁻¹⁰ In addition such complexes can be used to understand the role of molybdenum active site^{2,18} in several redox system e.g. the enzymes xanthine oxidase or sulphite oxidase.²

Extending our interest in the preparation and study of dithiocarbamate complexes with various metals, we prepared and studied in this work a series of oxomolybdenum -(V) and -(VI) dithiocarbamate complexes of the general formulae: $MoO(RCS_2)_2Cl$, $MoO(RCS_2)_3$, $MoO(RCS_2)_2Cl_2$, $MoO(RCS_2)_3Cl$ and $MoO(RCS_2)_4$ where RCS_2 are;





The reported in this paper compounds of oxo-molybdenum have a coordination number of either six or seven corresponding to distorted octahedral or pentagonal dipyramide structures.¹¹⁻¹³ In the case of Mo(VI) the complexes are usually monomeric whereas in the case of Mo(V) dimers are more prominent.

Experimental

Physical measurements. I.R. spectra were recorded in the region 4000-200 cm^{-1} on a Perkin-Elmer 467 spectrophotometer using KBr discs or nujol mulls. Electronic spectra were obtained on a Cary 17 and Perkin-Elmer Hitachi 200 spectrophotometer. Magnetic susceptibility measurements were carried out on a Faraday type magnetometer at different magnetic field strengths, $\text{Hg}[\text{Co}(\text{SCN})_4]$ was used as a susceptibility standard. Diamagnetic corrections were made using Pascal's constants.

Analyses. Chemical Analyses for C, H and N were performed on a Perkin-Elmer 240-B Elemental Analyser. Molybdenum was determined gravimetrically as molybdenum (VI) oxide by ignition of a-benzoinoxime precipitate obtained by the treating of the complex with an oxidant and addition of a-benzoinoxime. Chlorine was determined volumetrically according to Volhard's method after removal of sulfide.

Synthesis of Complexes

All reactions were carried out in a dry atmosphere under argon using the Schlenk's tube technique, in predried solvents. Sodium dithiocarbamates were prepared as previously reported.¹⁴

The complexes were prepared by general methods described one example of each being given below.

Chloro-bis(dithiocarbamate)oxomolybdenum(V)

Oxotrichloro molybdenum (V) (2.3 g., 6.2 mmol) was suspended in chloroform or benzene (50 cm^3) and the appropriate dithiocarbamate sodium salt in chloroform (20 cm^3) was added in the desired molar ratio 1:2 while the suspension was magnetically stirred.

After stirring for 1h. at room temperature, the reaction mixture was filtered to remove the insoluble sodium chloride. Then the filtrate was concentrated *in vacuo* to a small volume and the complex was precipitated with petroleum ether. The precipitate was separated by filtration and was rinsed with petroleum ether and dried *in vacuo*. Yield 65%.

Tris(dithiocarbamate)oxomolybdenum(V)

Oxotrichloromolybdenum(V) (2.3 g., 6.2 mmol) was suspended in chloroform and corresponding molar ratio sodium salt of dithiocarbamate was added. After stirring for a further 1 h. the reaction mixture was filtered and the complex was precipitated with petroleum ether from the filtrate. After separation the complex was dried *in vacuo*. Yield 50%.

Dichloro-bis(dithiocarbamate)oxomolybdenum(VI)

Tetrachlorooxomolybdenum (VI) (0.69 g., 2.36 mmol) in chloroform (50 cm³) and the corresponding sodium salt dithiocarbamate in chloroform (20 cm³) were added with stirring. After stirring for a further 1 h. the precipitate was filtered off. The filtrate which contained the complex was condensed to a few ml. The complex was separated by adding petroleum ether. The products were obtained as yellow powders. Yield ~70%.

Chloro-tris(dithiocarbamate)oxomolybdenum(VI)

To a suspension of oxomolybdenum tetrachloride (0.6 g., 2.36 mmol) in chloroform or benzene the appropriate stoichiometric amount of sodium dithiocarbamate was added in the reaction vessel. The mixture was stirred for about 1 h. The resulting mixture was filtered and after partial evaporation of the solvent the product was precipitated with petroleum ether. The products were obtained as violet powders. Yield ~55%.

Tetrakis(dithiocarbamate)oxomolybdenum(VI)

These complexes were prepared as red powders in the same way as before by reacting MoOCl₄ (0.6 g., 2.36 mmol) with appropriate amount of sodium dithiocarbamate. The isolation was achieved by following the route outlined in the preparation of complexes of the type MoO(Rdtc)₃Cl. Yield ~50%.

Results and Discussion

The molybdenum(VI) complexes of the general formula MoO(Rdtc)₂Cl₂, MoO(Rdtc)₃Cl and MoO(Rdtc)₄ were synthesized according to the following substitution reactions;



where $n = 2, 3, 4$

The same route followed for the molybdenum(V) complexes using MoOCl_3 instead of MoOCl_4 . In this case $n = 2$ or 3 . The general formulae of the Mo(V) complexes are $\text{MoO}(\text{Rdtc})_2\text{Cl}$ and $\text{MoO}(\text{Rdtc})_3$. Full details of the preparations are given in the experimental section. The formulae of the prepared complexes, the results of the elemental analyses and their colour are given in table I.

The complexes obtained are soluble in non-oxygen organic solvents and are decomposed in alcohols, acetone, N,N-dimethylformamide, etc. However the complexes are not very sensitive to atmospheric oxygen and moisture at room temperature. Since most of the compounds undergo decomposition on heating, melting points were not determined.

Attempts to determine the oxidation state of molybdenum by titration with the cerium (IV) were unsuccessful because of slow non-quantitative oxidation of the sulfur ligands. Since the complexes were prepared with careful exclusion of air and the dithiocarbamate ligands are unlikely to affect the oxidation state of molybdenum one can safely assume that no redox on the central atom takes place during the preparation of the complexes and therefore, they are complexes of Mo(V) and Mo(VI).

The most significant infrared bands of the prepared complexes are shown in Table II. A characteristic strong band is observed in the region $1450\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$. This strong band is attributed to the partial double bond character of C-N bond.¹⁵⁻²¹ As is clearly seen the frequency of this band is situated between the frequency of the simple (1300 cm^{-1}) and the double (1650 cm^{-1}) C-N bond. Upon ligation of the dithiocarbamate this band is shifted to higher frequencies,¹⁵ because the bond order of the C-N bond increases.^{14, 15} In addition the splitting of this band can be taken as evidence of variable ligation of the dithiocarbamate group as mono- and bidentates. Further support of this suggestion is found in the bands appearing in the region of $900\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$. In this region the bands are attributed to the symmetric and asymmetric vibration of the C-S bonds located on the CSS group.¹⁹⁻²²

In the case of the 2-methyl- and 2,6-dimethylpiperidinedithiocarbamate complexes the C-N bond stretching frequencies are shifted to lower frequencies relative to the frequency of the corresponding complexes of 4-methylpiperidinedithiocarbamate. It is obvious that the presence of CH_3 in the o-position influences the C-N vibration.

Support for the existence of $\text{Mo}=\text{O}_t$ bonds comes from the very strong band situated in the region $910\text{-}960\text{ cm}^{-1}$. This band appears in the IR spectra of both series of the complexes and it has attributed to the molybdenum terminal-oxygen band.^{20, 23, 24}

In the infrared spectra the band in the region $370\text{-}410\text{ cm}^{-1}$ is attributed to the Mo-S stretching frequencies²⁰⁻²² whereas the Mo-Cl bond stretching frequencies are observed around 340 cm^{-1} .^{1,23,24}

The electronic spectra of the studied complexes (Tables III, IV) are characterised by an intense band in the region $36.5 - 40.0\text{ kK}$ (band I). The intensity of this band ($\log \epsilon$ 4.31-4.61) suggests an intraligand $\pi^* \leftarrow \pi$ transition located on the N-C=S group. A second band (band II) appears at $\sim 33.3\text{ kK}$ as a shoulder assigned to another $\pi^* \leftarrow \pi$ intraligand transition of the S-C=S group.^{15,16} This band is associated to the anisobidentate ligation of the dithiocarbamate group and tends to disappear in the spectra of the isobidentate dithiocarbamates. Band II is

Table I. Analytical data and colour of the complexes

Compound	Analysis (%)						Colour
	Mo	C	H	N	S	Cl	
MoO(mdtc) ₂ Cl	20.17(20.36)	25.83(24.55)	3.51(3.93)	5.91(5.93)	27.30(27.14)	6.88(7.52)	pink
MoO(mdtc) ₃	15.89(16.05)	29.79(30.10)	4.09(4.01)	6.79(7.02)	31.77(32.10)	—	violet
MoO(tmdtc) ₂ Cl	21.75(21.84)	26.22(27.30)	3.51(3.64)	6.26(6.37)	20.67(28.12)	8.31(8.07)	brown
MoO(2mePmdtc) ₂ Cl	19.23(19.37)	34.47(33.90)	4.95(4.84)	5.74(5.65)	24.19(25.83)	6.93(7.16)	brown
MoO(2mePmdtc) ₃	14.83(15.14)	39.00(39.74)	5.99(5.68)	6.84(6.62)	29.65(30.28)	—	violet
MoO(4mePmdtc) ₂ Cl	19.42(19.37)	34.55(33.90)	4.83(4.84)	5.54(5.65)	25.38(25.83)	6.98(7.16)	yellow
MoO(4mePmdtc) ₃	15.14(15.14)	40.21(39.74)	5.53(5.68)	6.49(6.62)	29.83(30.28)	—	violet
MoO(2.6dmePmdtc) ₂ Cl	17.98(18.34)	36.08(36.38)	5.48(5.34)	5.29(5.34)	24.77(24.55)	7.16(6.76)	violet
MoO(2.6dmePmdtc) ₃	13.98(14.20)	42.66(42.60)	6.24(6.21)	6.09(6.21)	27.88(28.40)	—	violet
MoO(tmdtc) ₂ Cl ₂	19.95(20.21)	25.42(25.26)	3.28(3.36)	6.05(5.83)	26.88(26.94)	14.32(14.94)	brown
MoO(tmdtc) ₃ Cl	16.52(16.39)	30.21(30.74)	3.87(4.09)	6.98(7.17)	32.06(32.79)	5.97(6.06)	violet
MoO(tmdtc) ₄	13.91(13.79)	34.73(34.84)	4.89(4.59)	7.87(8.04)	36.47(36.78)	—	brown
MoO(mdtc) ₂ Cl ₂	18.25(18.93)	23.73(23.66)	3.21(3.15)	5.67(5.52)	24.77(25.94)	14.04(14.00)	brown
MoO(mdtc) ₄	12.49(12.63)	31.17(31.57)	4.47(4.21)	7.23(7.36)	33.47(33.68)	—	violet
MoO(2mePmdtc) ₂ Cl ₂	17.84(18.08)	31.29(31.64)	4.65(4.52)	5.13(5.27)	23.44(24.10)	13.48(13.37)	brown
MoO(4mePmdtc) ₂ Cl ₂	17.92(18.08)	31.49(31.64)	4.50(4.52)	5.36(5.27)	23.85(24.10)	14.77(13.37)	yellow
MoO(4mePmdtc) ₃ Cl	14.73(14.34)	36.90(37.64)	5.49(5.38)	6.00(6.27)	28.57(28.68)	6.11(5.30)	violet
MoO(2.6dmePmdtc) ₂ Cl ₂	17.08(17.17)	35.56(34.34)	5.19(5.00)	4.99(5.00)	22.53(22.89)	12.38(12.70)	violet
MoO(2.6dmePmdtc) ₄	10.98(11.11)	43.85(44.44)	6.52(6.48)	6.44(6.48)	29.51(29.62)	—	violet

Table II. Most significant of infrared bands (cm^{-1})

Compound	C—N	C—S	Mo-O	Mo-S	Mo-Cl
mdtcNa	1490 m	992 s 980 s			
tmdtcNa	1622 s	995 s 940 s			
2mePmdtcNa	1615 s 1490 s	1010 m 960 m			
4mePmdtcNa	1647 1490 w	980 s 962 m			
2,6dmePmdtcNa	1635 s	978 s 945 s			
MoO(tmdtc) ₂ Cl	1545 s	970 m	950 vs	405 w	345 s
MoO(mdtc) ₂ Cl	1540 vs	975 vs	948 s	405 s	355 m
MoO(mdtc) ₃	1490 vs 1475 vs	1015 s 975 vs	998 m	403 m	—
MoO(2mePmdtc) ₂ Cl	1520 vs	1005 m	945 s	398 m	355 m
MoO(2mePmdtc) ₃	1495 s 1460 vs	1000 m 970 m	938 m	375 m	—
MoO(4mePmdtc) ₂ Cl	1545 vs	967 vs	948 vs	390 s	350 s
MoO(4mePmdtc) ₃	1510 vs 1480 vs	980 m 970 vs	942 vs	405 m	—
MoO(2,6dmePmdtc) ₂ Cl	1460 vs	980 m	940 vs	398 m	355 m
MoO(2,6dmePmdtc) ₃	1480 vs 1450 vs	1012 m 985 m	910 m	400 w	—
MoO(mdtc) ₂ Cl ₂	1530 vs	1015 vs	940 m	380 m	345 m
MoO(tmdtc) ₂ Cl ₂	1540 vs	1003 s	915 vs	370 m	340 m
MoO(tmdtc) ₃ Cl	1510 vs 1470 vs	1000 s 952 vs	920 vs	370 s	340 w
			912 vs		
MoO(tmdtc) ₄	1510 vs 1468 vs	1005 m 995 m	912 vs	370 s	340 m
MoO(2mePmdtc) ₂ Cl ₂	1510 s	1007 m	920 vs	370 vs	320 w
MoO(2mePmdtc) ₃ Cl	1508 vs 1465 vs	1005 m 966 m	920 vs	412 m	368 m
MoO(4mePmdtc) ₂ Cl ₂	1555 vs	968 vs	955 vs	390 m	350 m
MoO(4mePmdtc) ₃ Cl	1550 vs 1520 vs	970 s 958 s	943 vs	400 m	350 m
MoO(2,6dmePmdtc) ₂ Cl ₂	1465 vs	988 m	938 s	370 w	340 w
MoO(2,6dmePmdtc) ₄	1485 vs 1470 vs	1012 m 990 w	940 m	410 w	345 m

Table III. Electronic spectra of the Mo(VI) dithiocarbamate complexes (kK)

Compound	Band I	Band II	Bands III & IV	Band V
MoO(tmdtc) ₂ Cl ₂	38.94	—	26.67	—
MoO(tmdtc) ₃ Cl	39.53	33.33	26.67	19.80
MoO(tmdtc) ₄	39.39	34.48	26.67	19.66
MoO(mdtc) ₂ Cl ₂	36.76	—	28.99	17.86
MoO(mdtc) ₄	39.53	34.48	26.32	19.72
MoO(2mePmdtc) ₂ Cl ₂	40.00	—	26.32	—
MoO(4mePmdtc) ₂ Cl ₂	36.76	—	28.57	18.66
MoO(4mePmdtc) ₃ Cl	38.76	33.33	25.97	19.04
MoO(2,6me ₂ Pmdtc) ₂ Cl ₂	39.06	—	24.81	18.66
MoO(2,6me ₂ Pmdtc) ₄	37.74	32.79	25.64	19.00

more evident in the spectra of mixed complexes with mono- and bidentate dithiocarbamate ligands and can be used as a criterion for the mode of ligation.

The band around 28.5 kK (band III) is attributed to an intraligand $\pi^* \leftarrow n$ electronic transition located on sulfur atom.

Band IV and band V can be assigned either to CT or to LF transitions, and their

intensity may serve as a useful criterion for assignments. It is likely that certain LF bands are masked by the more intense CT bands.^{25,26}

In the electronic absorption spectra of the Mo(VI) complexes the long wavelength bands should be attributed to electron transfer transitions as the energy and the intensity of these bands seem to exclude any LF transitions in concordance with the d^0 configuration of the central atom.

In contrast to the above observations the electronic spectra of the molybdenum (V) complexes show a broad band in the region 14 kK (band IV) which should be assigned to an LF transition characteristic of a distorted octahedral structure of similar complexes.²⁸⁻³¹ In the case of Mo(V) complexes the intensity of band V did not justify a LF band. Probably this band is masked by a CT band of this region.

The signals of proton NMR spectra of the studied complexes appeared to be shifted to lower field in comparison to the signals of the corresponding protons of free amines. Considerable shifting showed the nearest to the nitrogen protons. This shift may be due to the deshielding of protons because of the electron drift from ligands to the metal. This deshielding and consequently the shifting is more pronounced in the case of the bidentate dithiocarbamate ligands than those of monodentate.²⁶ According to Fackler³² the multiplicity of the signals is assigned to dimerization.

Attempts to obtain crystals of the complexes suitable for x-ray diffraction studies were not successful. We were therefore forced to rely on physical measurements to reveal the main structural features.

The features of the electronic, infrared and proton NMR spectra of the studied complexes suggest the following structure.

The complexes of molybdenum(VI) of the general formula $\text{MoO}(\text{Rdtc})_2\text{Cl}_2$ have a pentagonal dipyramide structure. The two axial positions are occupied by an oxygen and a chlorine atom. The second chlorine and the four sulfur of the dithiocarbamate group occupy equatorial positions. The suggested structure is also supported by the literature.³³⁻³⁵ Similar structure was found by x-ray crystallography for the corresponding complexes of the same formulae.

The other possible isomers are not favoured by the Bent's rule. The same structures are suggested for the complexes of molybdenum(VI) of the general type $\text{MoO}(\text{Rdtc})_3\text{Cl}$ and $\text{MoO}(\text{Rdtc})_4$. The coordination number is also seven because of the co-existence of mono- and bidentate dithiocarbamate groups.

The Mo(V) complexes of the general formulae $\text{MoO}(\text{Rdtc})_2\text{Cl}$ and $\text{MoO}(\text{Rdtc})_3$ should have a distorted octahedral structure, with a local symmetry, C_{4v} . Adopting this symmetry, the band at 14 kK may be attributed to a (d_{xz} , $d_{yz} \leftarrow d_{xy}$ transfer. The other two transitions of this symmetry ($d_{x^2-y^2} \leftarrow d_{xy}$ and $d_{z^2} \leftarrow d_{xy}$) are possibly covered by the strong CT bands.

The thermal decomposition of oxomolybdenum(VI) and (V) dithiocarbamate complexes involves three stage route in the temperature range 125-550 °C. The major features of the thermal analysis of these complexes are summarized in Table V.

In the case of the complexes which have chlorine atoms in their molecules the first stage starts at 125°C and continues up to ~200 °C. The calculated initial mass loss corresponds to the release of one or two chlorine atoms and is in excellent agreement with the experimental measured values.

The first stage for the non chlorine complexes and the second step of both

Table IV. Electronic spectra of the Mo(V) complexes (kK)

Compound	Band I	Band II	Bands III & IV	Band V	Band VI
MoO(tmdtc) ₂ Cl	37.74	—	28.78	18.76	14.60
MoO(mdte) ₂ Cl	37.74	—	27.40	19.18	13.73
MoO(mdte) ₃	37.45	—	28.57	18.43	13.89
			25.87		
MoO(2mePmdtc) ₂ Cl	38.46	—	25.64	17.24	14.49
MoO(4mePmdtc) ₂ Cl	37.31	—	28.57	18.86	14.49
MoO(4mePmdtc) ₃	38.46	32.79	26.32	19.53	14.39
MoO(2,6dmePmdtc) ₂ Cl	39.21	—	24.57	18.62	13.20
MoO(2,6dmePmdtc) ₃	38.02	33.33	25.31	18.87	14.22

Table V. Thermogravimetric Analysis









Compound	Temperature range (°C)	Weight Loss (%) obs (calcd)	Probable Fragmet
MoO(tmdtc) ₂ Cl	125-180	9(8.08)	Cl
	200-260	22(25.94)	
	330-430	27(25.94)	
	residue 450°C	42(40.04)	MoOS ₂
MoO(2mePmdtc) ₂ Cl	135-190	6(7.16)	Cl
	190-255	30(28.66)	
	320-390	26(28.66)	
	residue 500°C	37(35.52)	MoOS ₂
MoO(2mePmdtc) ₃	125-273	33(34.70)	2 
	273-340	19(17.35)	
	residue 400°C	46(47.95)	MoOS ₆
MoO(4mePmdtc) ₃	123-230	36(34.70)	2 
	320-370	17(17.35)	
	residue 400°C	45(47.95)	MoOS ₆

Table V continued



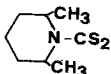
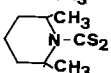






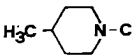
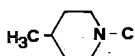
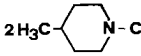
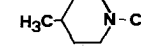
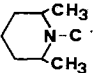
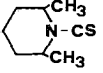
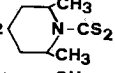
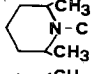
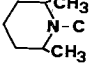
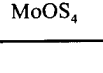
Compound	Temperature range (°C)	Weight Loss (%) obs (calcd)	Probable Fragmet
MoO(2,6dmePmdtc) ₂ Cl	125-180	5(6.78)	Cl
	180-270	30.5(29.8)	
	330-390	28.5(29.8)	
	residue 500°C	35(33.6)	MoOS ₂
MoO(2,6dmePmdtc) ₃	107-180	30(27.81)	
	180-260	25(27.81)	
	370-420	17(18.34)	
	residue 450°C	27(26.33)	MoOS ₂
MoO(tmdtc) ₂ Cl ₂	125-260	38(38.94)	2Cl + 
	340-400	22(23.99)	
	residue 500°C	40(37.05)	MoOS ₂
MoO(tmdtc) ₄	130-195	31(32.76)	2 
	195-230	21(20.96)	
	230-360	16(16.38)	
	residue 400°C	32(29.88)	MoOS ₃
MoO(4mePmdtc) ₂ Cl ₂	130-205	11(13.37)	2Cl
	205-295	18(20.72)	
	295-390	24(20.72)	
	residue 450°C	47(45.20)	MoOS ₄

Table V continued

Compound	Temperature range (°C)	Weight Loss (%) obs (calcd)	Probable Fragmet
MoO(4mePmdtc) ₃ Cl	107-140	5(5.3)	Cl
	140-235	34(32.86)	
	330-400	13(13.43)	
	residue 450°C	50(45.40)	MoOS ₆
MoO(2,6dmePmdtc) ₂ Cl ₂	130-195	11(12.7)	2Cl
	195-240	21(22.18)	
	350-400	31(27.90)	
	residue 450°C	37(37.21)	MoOS ₃
MoO(2,6dmePmdtc) ₄	120-155	7 (43.52)	
	155-200	39	
	200-285	16(14.35)	
	285-400	10(14.35)	
	residue 400°C	28(27.78)	MoOS ₄

chlorine and non chlorine complexes, correspond to the organic moiety of the compounds. The loss of the organic moiety takes place in different processes which makes difficult to suggest a general mechanism of this decomposition.

The third stage starts at ~300°C and leads to the end product, which for the majority of the studied complexes corresponds to the mass of MoOS₄ or MoOS₃.

In addition to the above mentioned observations the conclusion from the magnetic measurements are also important. As it is expected all the molybdenum(VI) complexes (d⁰ configuration) are diamagnetic. The molybdenum(V) complexes have magnetic moments (0.6-1.0 BM per Mo at ca 298°K) much below the spin only value for molybdenum(V) (d¹ - configuration), indicating magnetic interaction between adjusted molybdenum atoms. This is an additional evidence of the dimeric nature of these complexes. The dimerization takes place via a sulfur bridge. The possibility of the existence of a chlorine bridge should be excluded because the thermal analysis data reveal a well-defined complete loss of chlorine atoms at the first stage which means that chlorine atoms are equivalent. This kind of dimerization has also been reported into the literature.^{36, 37}

Περίληψη

Σύνθεση και Μελέτη νέων διθειοκαρβαμιδικών συμπλόκων του οξο-μολύβδαινίου -(V) και -(VI)

Η παρασκευή των διθειοκαρβαμιδικών συμπλόκων του οξομολύβδαινίου (V) και (VI) έγινε με την επίδραση των οξυχλωριούχων αλάτων MoOCl_3 και MoOCl_4 στα αντίστοιχα διθειοκαρβαμιδικά άλατα. Τα διθειοκαρβαμιδικά άλατα που χρησιμοποιήθηκαν είναι: πυρολιδινο-, μορφολινο-, 2-μεθυλοπιπεριδινο-, 4-μεθυλοπιπεριδινο- και 2,6-διμεθυλοπιπεριδινο- διθειοκαρβαμιδικό.

Οι γενικοί τύποι των απομονωθέντων συμπλόκων είναι: $\text{MoO}(\text{RCS}_2)_2\text{Cl}$, $\text{MoO}(\text{RCS}_2)_3$, $\text{MoO}(\text{RCS}_2)_2\text{Cl}_2$, $\text{MoO}(\text{RCS}_2)_3\text{Cl}$, και $\text{MoO}(\text{RCS}_2)_4$. Η μελέτη τους έγινε με διάφορες φασματοσκοπικές μεθόδους (IR, UV-Vis, H^1 -NMR) σε συνδυασμό με τη μαγνητική επιδεκτικότητα και τη θερμοσταθμική ανάλυση. Τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής έδειξαν ότι τα σύμπλοκα έχουν διπυρηνική δομή με γέφυρες θείου.

References

1. E.I. Stiefel, *Progr. Inorg. Chem.* **22**, 1 (1977).
2. J.T. Spence, *Coord. Chem. Rev.* **4**, 475 (1969).
3. R.A.D. Wentworth, *Coord. Chem. Rev.* **18**, 1 (1976).
4. O.A. Rajan and A. Chakravorty, *Inorg. Chem.* **20**, 660 (1981).
5. M.W. Bishop, J. Chatt, J.R. Dilworth, M.B. Hursthouse and M. Motevalli, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 780 (1979).
6. M.G. Drew and A. Kay, *J. Chem. Soc. A*, 1846, 1851 (1971).
7. L. Ricard, C. Martin, R. Wiest and R. Weiss, *Inorg. Chem.*, **14**, 2300 (1975).
8. B. Spivack, Z. Dori and E.I. Steifel, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 501 (1975).
9. D.H. Brown and J.A. Jeffreys, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.*, 732 (1973).
10. J.I. Gelder and J.H. Enemark, *Inorg. Chem.*, **15**, 1839 (1976).
11. L. Ricard, J. Estienne, P. Karagiannidis, P. Toledano, A. Mitchell and R. Weiss, *J. Coord. Chem.*, **3**, 277 (1974).
12. W.E. Newton, D.C. Bravard and J.W. McDonald, *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, **11**, 553 (1975).
13. R.H. Fenn, *J. Chem. Soc., (A)* 1764 (1969).
14. P. Karagiannidis, St. Papastefanou and G. Manoussakis, *Chimika Chronika, New Series*, **6**, 385 (1977).
15. A.T. Casey, P.J. Mackey, R.C. Martin and A.H. White, *Austr. J. Chem.*, **25**, 477 (1972).
16. T.M. Brown and J.N. Smith, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1614 (1972).
17. A.B. Crosby, R.J. Magee, M.J. O'Connor, K.K. Tanty and C.N.R. Rao, *Proc. Indian Acad. Sc. sect A.* **88**, 393 (1979).
18. C.G. Pierront, R.C. Dickinson and B. Jack MacCormick, *Inorg. Chem.*, **13**, 1674 (1974).
19. F. Bonati and R. Ugo, *J. Organom. Chem.*, **10**, 257 (1967).
20. W.E. Newton, J.L. Corbin, D.C. Bravard, J.E. Searles and J.W. McDonald, *Inorg. Chem.*, **13**, 1100 (1974).
21. J.R. Dilworth, B.D. Neaves, C.J. Pickett, J. Chatt and J.A. Zubieta, *Inorg. Chem.*, **22**, 3524 (1983).
22. A.N. Bhat, R.C. Fay, D.F. Lewis, A.F. Lindmark and S.H. Strauss, *Inorg. Chem.*, **13**, 886 (1974).
23. C.A. McAuliffe and B.J. Saule, *Inorg. Chim. Acta*, **30**, 3^z (1978).
24. W. Levason, C.A. McAuliffe, F.P. McCullough, S.G. Murray and C.A. Rice, *Inorg. Chim. Acta*, **22**, 227 (1977).
25. C.K. Jorgensen, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 1571 (1962).
26. C. Furlani and M.L. Luciani, *Inorg. Chem.*, **7**, 1586 (1967).
27. D. Coucouvanis and J.P. Fackler, *Inorg. Chem.*, **6**, 2047 (1967).

28. H.B. Gray and C.R. Hare, *Inorg. Chem.*, **1**, 363 (1962).
29. E.A. Allen, B.J. Brisdon, D.A. Edwards, G.W.A. Fowles and R.G. Williams, *J. Chem. Soc.*, 4649 (1963).
30. P.C.H. Mitchell, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **25**, 963 (1963).
31. D.A. Edwards, *J. Inorg. and Nucl. Chem.*, **27**, 303 (1965).
32. J.P. Fackler, Jr. Ivan, J.B. Lin and J. Andrews, *Inorg. Chem.*, **16**, 450 (1977).
33. J. Dirand, L. Ricard and R. Weiss *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 278 (1976).
34. M.G.B. Prév, *Prog. Inorg. Chem.*, **23**, Wiley-Interscience, N.Y., London (1977).
35. G. Butler, J. Chart, W. Hussain and G.J. Leigh, *Inorg. Chim. Acta*, **30L**, 287 (1978).
36. L.F. Lindoy, S.E. Livinstone and T.N. Lockyer, *Austr. J. Chem.*, **18**, 1549 (1965).
37. A. Müller, R.C. Bhattacharya, N. Mohan. B. Pfefferkorn, *Z. Aorg. Allg. Chem.*, **454**, 118(1979).

LA DISSOCIATION DES ACIDES DICARBOXYLIQUES ALIPHATIQUES A CHAÎNE LINEAIRE RELATIVEMENT LONGUE ET DES MONOACIDES CORRESPONDANTS EN SOLVANT HYDROMETHANOLIQUE

G. PAPANASTASIOU, G. STALIDIS et D. JANNAKOUDAKIS

Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de l'Université de Thessalonique, Thessalonique Grèce

(Received September 24, 1985)

Sommaire

Nous avons étudié la dissociation de quelques acides dicarboxyliques aliphatiques de formule générale $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ où n varie de 3 à 7 dans des mélanges eau-méthanol de pourcentage volumique 10, 20, 30, 40 et 50% respectivement en méthanol. Dans ces mélanges mixtes, la dissociation des acides dicarboxyliques a été étudiée comparativement à celle des monoacides aliphatiques correspondants de formule générale $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{COOH}$.

Les calculs des pK_1 et pK_2 des acides dicarboxyliques ont été effectués à l'aide d'une nouvelle méthode permettant la détermination précise des constantes de dissociation en tenant aussi bien compte de la structure des acides étudiés.

Key words: Glutaric acid, adipic acid, pimelic acid, azelaic acid, butyric acid, valeric acid, caproic acid, caprylic acid, dissociation constant, ionisation constant, methanol-water mixtures, medium effect, substituent effects.

Introduction

On sait bien que la constante d'ionisation d'un acide faible varie selon le solvant et la structure de l'acide; elle est largement influencée par l'existence dans la molécule d'un charge ou d'une dipôle. C'est le cas des diacides carboxyliques possédant dans leurs molécules un substituant polaire(-COOH) ou un substituant chargé(-COO⁻) apparu lors de la première dissociation.

Dans un article antérieur¹ nous avons étudié les effets de ces groupements sur les équilibres de dissociation des acides malonique et succinique en comparant leur dissociation avec celle des monoacides correspondants.

Les résultats obtenus dans cet article précédent nous ont incité à étendre ce genre d'étude dans le cas des acides aliphatiques (mono- et dicarboxyliques) à chaîne relativement longue.

Nous présentons ainsi dans ce mémoire les résultats d'une étude comparative des équilibres de dissociation des acides dicarboxyliques glutarique, adipique, pimélique, azelaïque et des monoacides correspondants butyrique, valériannique, capronique et caprylique dans des mélanges eau-méthanol.

Partie Experimentale

Le méthanol utilisé est un produit Fluka de pureté "puriss. p.a." distillé avant usage. Eb=64, 7°C/760 mmHg.

Toutes les solutions ont été préparées à l'aide de l'eau bidistillé d'une conductivité de l'ordre $10^{-6} \Omega \cdot \text{cm}^{-1}$. Les solutions des acides étaient préparées par pesée peu avant l'emploi, leur concentration initiale a été fixée à 0,025 M pour les diacides et 0,01 M pour les monoacides.

Les acides utilisés pendant cette étude sont des produits purs du commerce, leur pureté ayant été vérifiée par titrage.

La détermination de pK des acides dans tous les mélanges eau-méthanol (MeOH) étudiés a été effectuée par la méthode de titrage potentiométrique. La méthode et les techniques utilisées pour les mesures ont été déjà décrites¹⁻⁴.

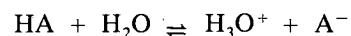
Resultats et Discussion

Tout d'abord les calculs des pK₁ et pK₂ des acides dicarboxyliques de formule générale HOOC-(CH₂)_n-COOH (notés par la suite H₂A_n) et des pK des acides monocarboxyliques correspondants de formule CH₃-(CH₂)_{n-1}-COOH (notés par la suite HA_n) ont été effectués à l'aide d'une méthode d'itération récemment mise au point dans notre Laboratoire.¹ Cette méthode appliquée dans cette étude nous a permis de calculer les pK thermodynamiques et la distance minimum d'approche des ions Å. Les valeurs obtenues, moyennant les résultats d'au moins trois courbes de titrage, sont résumées dans le tableau I. L'écart type maximum sur les valeurs de pK est de l'ordre de 0,01 et sur les Å de 0,1.

Certains des résultats rapportés dans le tableau I se trouvent aussi dans la littérature.⁵⁻⁷ Cependant il est très difficile de comparer ces valeurs avec les nôtres parce que, les données de la littérature proviennent, soit des mesures faites par titrage au pH-mètre étalonné à l'aide des tampons aqueux^{6,7} soit de calculs effectués à partir des méthodes assez différentes de celles que nous avons suivies dans cette étude.⁵⁻⁷

A partir de nos résultats on a étudié l'effet de la composition du milieu solvant sur la dissociation des acides examinés dans ce mémoire. Les valeurs des paramètres physicochimiques concernant les mélanges eau-méthanol ont été puisées dans des travaux antérieurs.¹

Tout d'abord, en accord avec la littérature,⁷⁻¹¹ nous avons étudié l'influence de la constante diélectrique D du milieu sur l'ionisation des acides examinés, en considérant l'équilibre de transfert protonique:



dont la grandeur considérée n'est alors plus pK mais pK' = pK + log α_{H₂O}. Une valeur approchée de l'activité de l'eau dans des solvants hydroorganiques est fournie par sa concentration C_{H₂O}¹¹.

Nous avons donc examiné la variation des pK' (concernant tant les acides monocarboxyliques que dicarboxyliques) en fonction de 1/D. Notons que la base théorique

TABLEAU I

Acides	n.	\bar{a} (en Å)	% MeOH en volume	10	20	30	40	50
Acides dicarboxyliques de formule HOOC-(CH ₂) _n -COOH								
Glutarique	3	3,9	pK ₁	4,47	4,61	4,82	5,05	5,25
			pK ₂	5,57	5,75	5,98	6,22	6,47
Adipique	4	3,9	pK ₁	4,59	4,76	4,94	5,18	5,39
			pK ₂	5,63	5,78	6,01	6,28	6,52
Pimélique	5	3,9	pK ₁	4,65	4,80	4,99	5,22	5,44
			pK ₂	5,65	5,82	6,02	6,30	6,55
Azélaïque	7	3,9	pK ₁	4,66	4,83	5,01	5,25	5,45
			pK ₂	5,61	5,80	6,03	6,30	6,51
Acides monocarboxyliques de formule CH ₃ -(CH ₂) _{n-1} -COOH								
Butyrique	3	2,8	pK	4,98	5,14	5,32	5,55	5,78
Valérianique	4	2,9		4,99	5,15	5,34	5,57	5,79
Capronique	5	2,9		5,02	5,17	5,36	5,59	5,82
Caprylique	7	2,9		4,99	5,16	5,35	5,59	5,78

de ces diagrammes est une équation proposée par Bjerrum et Larson¹², d'après la théorie électrostatique de Born¹³:

$$\frac{dpK'}{d(1/D)} = \frac{Ne^2}{2 \cdot 2,303 RT} \cdot \Phi \quad (1)$$

avec

$$\Phi = \frac{1}{r_{H_3O^+}} + \frac{1}{r_{A^-}} \quad (2)$$

si l'on considère la dissociation d'un monoacide HA ou le premier équilibre de dissociation d'un diacide H₂A_n (r_{A⁻} = r_{HA_n⁻}). Par ailleurs, dans le cas de l'ionisation d'un acide anionique HA_n⁻, le paramètre Φ prend la forme (14):

$$\Phi = \frac{1}{r_{H_3O^+}} + \frac{4}{r_{A_n^{2-}}} - \frac{1}{r_{HA_n^-}} \quad (3)$$

La relation 1 prévoit une dépendance linéaire entre pK' et 1/D dans tous les cas où on peut considérer que les variations de pK' sont d'origine électrostatique et que toutes les autres influences, de nature non coulombienne (p.ex. solvation des ions) restent indépendantes de la composition du milieu solvant.^{15, 17} C'est que l'on a en effet

observé dans tous les cas où on a constaté que les courbes $pK' = f(1/D)$ sont linéaires. Quelques exemples sont données sur la figure 1. Tout cela constitue une justification supplémentaire de l'hypothèse formulée à nombreuses reprises dans la littérature selon laquelle les graphiques représentant pK' en fonction de $1/D$ sont sensiblement rectilignes si on se limite aux solvants mixtes de constantes diélectriques élevés.^{10, 11, 15, 16, 18}

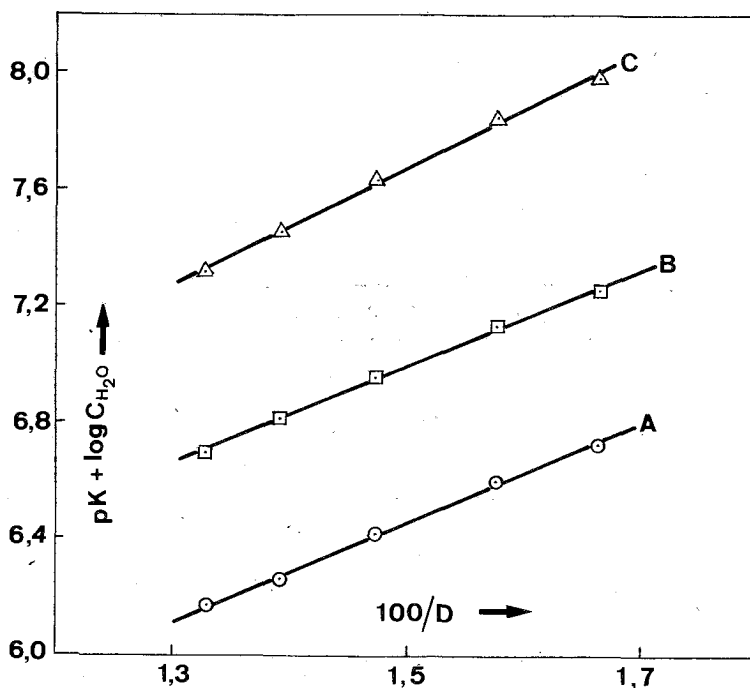


FIG. 1. Variation de $pK_x + \log C_{H_2O}$ de quelques acides en fonction de l'inverse de la constante diélectrique en milieu eau-méthanol.

A. Acide glutarique ($x=1$); B. Acide caprylique; C. Acide azélaïque ($x=2$).

A part les diagrammes $pK' = f(1/D)$ l'effet de la composition du milieu solvant sur la dissociation des acides peut être illustré par des graphiques représentant la variation de pK' en fonction de la fraction molaire (X) du cosolvant organique. Ce mode de représentation est très commode étant donné que ces graphiques conduisent, le plus souvent, à des droites.^{1, 4, 18, 19}

Juillard¹⁹ en confrontant les valeurs de pK d'un bon nombre d'acides carboxyliques et quelques autres acides (phosphoniques, phosphineux, phénols etc.) dans des mélanges H_2O -MeOH a pu conclure que les pentes b de ces droites sont les mêmes pour une même famille d'acides.

En premier lieu, cette remarquable conclusion de Juillard ne semble pas être vérifiée dans le cas des premiers membres des acides aliphatiques (mono- et dicarboxyliques) où la pente b de ces droites varie sensiblement lorsqu'on passe d'un acide à un

autre.¹ Ces résultats nous ont incité à étendre ce type de traitement dans le cas des acides aliphatiques (mono- et dicarboxyliques) à chaîne relativement longue. Nous nous proposons ainsi d'examiner dans quelle mesure l'introduction d'un groupement carboxylique ou carboxylate dans le molécule d'un acide HA_{rn} (considéré comme acide de référence) continue à modifier sensiblement, comme pour les acides courts, la pente b_{rn} de la droite respective représentant la variation de pK'_{rn} en fonction de X.

A l'aide des valeurs rapportées dans le tableau I nous avons tracé, pour chacun des acides étudiés, la courbe représentant pK' en fonction de X. Nous avons constaté que pour tous les mélanges solvants étudiés, la variation des pK'_{1n} , pK'_{2n} et pK'_{rn} en fonction de la fraction molaire de méthanol est rigoureusement linéaire. Les pentes sont confrontées avec les valeurs respectives de r^2 (coefficient de détermination linéaire) dans le tableau II. En raison de comparaison, dans ce tableau on a aussi rapporté les valeurs respectives, déjà données,¹ des acides courts.

TABLEAU II

n	Acides monocarboxyliques		Acides dicarboxyliques				u_{1n}	u_{2n}
	$b_{r, n}$	r^2	b_{1n}	r^2	b_{2n}	r^2		
1	1,75±0,07	0,9950	1,29±0,05	0,9950	3,69±0,09	0,9980	0,46	-1,94
2	2,06±0,09	0,9931	1,74±0,09	0,9912	2,79±0,06	0,9987	0,32	-0,73
3	2,33±0,04	0,9989	2,30±0,11	0,9930	2,76±0,07	0,9982	0,03	-0,43
4	2,35±0,06	0,9982	2,35±0,08	0,9969	2,78±0,13	0,9938	0,00	-0,43
5	2,35±0,06	0,9983	2,32±0,07	0,9976	2,78±0,10	0,9962	0,03	-0,43
7	2,33±0,12	0,9930	2,30±0,09	0,9953	2,79±0,12	0,9944	0,03	-0,46

Les valeurs rapportées dans le tableau II montrent que la pente b_{rn} correspondant aux acides monocarboxyliques atteint effectivement une valeur pratiquement constante à partir de l'acide butyrique ($n=3$). On peut donc conclure que la remarque de Juillard est rigoureusement valable seulement dans le cas des membres supérieurs de la famille des acides monocarboxyliques ($n \geq 3$).

Par ailleurs, les valeurs rapportées dans le tableau II montrent que les paramètres b_{1n} , b_{2n} correspondant à la première et à la deuxième dissociation présentent le même exactement comportement. Ainsi à partir de l'acide glutarique ($n=3$) les pentes b_{1n} et b_{2n} atteignent des valeurs pratiquement constantes, lesquelles diffèrent sensiblement entre elles. Il est à souligner que la valeur limite du paramètre b_{1n} pratiquement coïncide avec celle qui correspond au b_{rn} .

Or, si on admet cette remarque de Juillard nous sommes obligés de classer l'ensemble des acides étudiés dans ce mémoire en deux familles, relativement à leur ionisation dans des mélanges eau-méthanol.

La *première famille* comprend les acides monocarboxyliques et dicarboxyliques lorsqu'on considère la première dissociation de ces derniers ($b_{rn} = b_{1n} = 2,3$). La *se-*

conde famille comprend les monoanions des acides dicarboxyliques dont la pente b_{2n} , égale à 2,8, s'écarte sensiblement de la valeur correspondant aux b_{rn} et b_{1n} .

Evidemment, les influences des groupements carboxyliques et carboxylates sur le paramètre b_{rn} , présentées lors de l'introduction de ces substituants dans la molécule d'un acide déterminé HA_{rn} , peuvent être exprimées quantitativement par les paramètres

$$u_{1n} = b_{rn} - b_{1n} \text{ et } u_{2n} = b_{rn} - b_{2n} \quad (4)$$

leurs valeurs étant consignées dans le tableau II.

Des valeurs du paramètre u_{1n} , il résulte que l'influence de $-COOH$ sur le paramètre b_{rn} , importante pour les acides courts (avec $n \leq 2$), devient négligeable pour des acides à chaîne relativement longue. Par contre, les valeurs du paramètre u_{2n} montrent que l'introduction d'un groupement carboxylate ($-COO^-$) dans la molécule d'un acide HA_{rn} implique une augmentation de b de la valeur b_{rn} à b_{2n} . Cette augmentation, très importante pour les premiers membres, aboutit à une valeur constante, indépendante de la longueur de la chaîne carboné à partir de $n=3$.

On pourrait rationaliser ces résultats en exprimant le paramètre b_{rn} par le produit de deux facteurs:

$$b_{rn} = \frac{dpK'_{rn}}{dX} = \frac{dpK'_{rn}}{d(1/D)} \frac{d(1/D)}{dX} \quad (5)$$

le premier facteur, d'origine électrostatique, pourrait être décrit au moyen d'une relation déduite d'un modèle électrostatique comme par exemple l'équation 1. Selon toute probabilité on peut considérer que dans le cas où l'état de solvation des ions reste constant, ce terme doit rester invariable lorsqu'on passe d'un milieu à l'autre. En revanche le second facteur doit être largement influencé par la nature chimique des constituants du solvant. A l'aide des données expérimentales concernant les mélanges $H_2O - MeOH^1$ et jusqu'à la composition de 50% de méthanol en volume, on a constaté que la variation de $1/D$ en fonction de X est une bonne droite dont la pente $\beta \{= d(1/D)/dX\}$ a été trouvée égale à $0,0138 \pm 0,0004$. Cependant dans les mélanges H_2O -dioxanne on a pu constater, à l'aide des données expérimentales extraites d'une étude antérieure,²⁰ que la valeur de la pente β , égale à $0,092 \pm 0,0004$, est tout à fait différente de celle correspondant aux mélanges hydrométhanoliques.

D'après tout cela, en tenant compte des relations 1 et 2, la relation 5 prend la forme:

$$b_{rn} = \frac{\beta Ne^2}{2 \cdot 2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{H_3O^+}} + \frac{1}{r_{on}} \right) \quad (6)$$

en désignant avec $r_{H_3O^+}$ le rayon des H_3O^+ trouvés dans la solution. En ce qui concerne r_{on} d'après divers auteurs,^{10,14} il est légitime d'accepter que ce paramètre exprime en réalité le rayon du groupe portant la charge de l'anion correspondant.

On déduit de la relation 6 qu'à partir de l'acide butyrique où le paramètre b_{rn} reste pratiquement invariable le rayon r_{on} est constant pour tous les monoacides aliphatiques à chaîne relativement longue.

En ce qui concerne les paramètres u_{1n} et u_{2n} , un calcul analogue conduit à

$$u_{1n} = b_{rn} - b_{1n} = \frac{\beta Ne^2}{2 \cdot 2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{on}} - \frac{1}{r_{HA_n^-}} \right) \quad (7)$$

$$u_{2n} = b_{rn} - b_{2n} = \frac{\beta Ne^2}{2 \cdot 2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{on}} + \frac{1}{r_{HA_n^-}} - \frac{4}{r_{A_n^{2-}}} \right) \quad (8)$$

De la relation 7 il résulte qu'à partir de $n=3$ (où $u_{1n} \simeq 0$) l'introduction dans la molécule de l'acide de référence HA_{rn} du dipôle $-COOH$ n'a pratiquement aucune influence sur le rayon, $r_{HA_n^-}$, du groupe portant la charge juste après la première dissociation. Ce rayon étant égal à r_{on} demeure constante indépendamment de la longueur de la chaîne carbonée.

D'autre part, pour $n \geq 3$ (où $u_{2n} = Cte$), la relation 8 prend la forme:

$$u_{2n} = b_{rn} - b_{2n} = \frac{\beta Ne^2}{2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{on}} - \frac{2}{r_{A_n^{2-}}} \right) \quad (9)$$

Cette relation montre que la grandeur $r_{A_n^{2-}}$ correspondant au second groupement carboxylate reste constant à partir de $n=3$.

Notons que les relations précédentes sont basées sur le modèle électrostatique de Born.¹³ Ce modèle repose sur l'hypothèse de la sphéricité des ions dont la charge est localisée au centre de la sphère. Nous pensons donc qu'il ne serait pas légitime d'étendre cette hypothèse dans le cas des ions de ces diacides, deux fois ionisés, où les charges se trouvent à la fois assez loin du centre de l'ion et l'une de l'autre. Par ailleurs l'existence dans la molécule de ces diacides d'un substituant polaire où chargé gêne par des influences électrostatiques le départ du proton de l'autre groupement carboxylique. Ainsi selon Bjerrum²² et Eucken²³ le proton ionisable pour s'éloigner de l'acide doit vaincre un potentiel supplémentaire créé par le substituant soit polaire ($-COOH$), soit chargé ($-COO^-$). Or, on peut conclure que les rayons $r_{HA_n^-}$, $r_{A_n^{2-}}$ qui résultent de la confrontation des résultats expérimentaux avec les relations ci-dessus expriment très probablement des grandeurs apparentes, liées à la molécule d'un acide hypothétique possédant des ions avec une configuration de charge sphérique et dont le comportement ionique en solution est semblable à celui de l'acide réel. Il nous semble encore que c'est seulement dans le cas des acides dicarboxyliques ayant les groupements carboxyliques ou carboxylates suffisamment éloignés du groupe restant à ioniser et dont la présence ne gêne plus le départ du proton que ces rayons expriment des grandeurs réelles.

Inversement, dans le cas où on observe que les paramètres u_{1n} et u_{2n} s'annulent ou restent constantes, nous pouvons supposer que, selon toute probabilité, les effets électrostatiques externes, provoqués par ces substituants, deviennent négligeables. Notons que ces effets sont dus à l'approche du proton d'un groupement carboxylate solvato, à travers le solvant, dans le champ électrostatique d'un autre groupement carboxylique où carboxylate.³

Or, à partir de l'acide glutarique ces effets électrostatiques externes sont négligeables.

On a été incité par toutes ces conclusions à modifier le procédé de calcul concernant la détermination des pK_{1n} et pK_{2n} des acides dicarboxyliques à chaîne longue. Le cas de ces acides soulève une autre difficulté:

Serait-il encore légitime d'appliquer les expressions appropriées²⁴ concernant les coefficients d'activité, établies pour des ions sphériques à charge double localisée au centre de l'ion, aux dianions formés par la dissociation des diacides longs? Il nous semble qu'il ne serait pas tout à fait légitime d'adopter un tel modèle sphérique dans le cas des dianions à chaîne carbonée longue. Nous supposons encore que les charges du dianion considéré peuvent être supposées suffisamment éloignées l'une de l'autre seulement à partir d'un diacide où on peut admettre que les effets électrostatiques externes deviennent négligeables.

Or, pour les raisons ci-dessus, à partir de l'acide glutarique ($n=3$), le procédé de calcul a été modifié:

1) Dans les calculs des coefficients d'activité des A_n^{2-} , ces entités étant considérées comme s'il s'agissait d'ions deux fois monovalents.⁶

2) Dans l'application de la méthode d'itération (1) où on a considéré que le paramètre Φ s'exprime, même dans le cas du deuxième équilibre de dissociation, par la relation 2.

Les valeurs des pK_{1n} et pK_{2n} des acides dicarboxyliques étudiés, calculés sous cette optique, figurent dans le tableau III.

TABLEAU III

Acides	n	à (en Å)	% MeOH en volume	10	20	30	40	50
Glutarique	3	2,8.	pK_1	4,48	4,62	4,83	5,06	5,26
			pK_2	5,40	5,57	5,78	6,01	6,25
Adipique	4	2,8	pK_1	4,63	4,77	4,96	5,20	5,42
			pK_2	5,45	5,60	5,81	6,06	6,30
Pimélique	5	2,8	pK_1	4,66	4,82	5,00	5,24	5,46
			pK_2	5,47	5,63	5,82	6,08	6,32
Azélaïque	7	2,7	pK_1	4,68	4,85	5,03	5,27	5,47
			pK_2	5,44	5,61	5,83	6,08	6,29

En comparant les valeurs des tableau I et III on constate que les valeurs correspondantes de pK_{1n} , calculées par ces deux méthodes, sont très voisines. Par contre, les valeurs de pK_{2n} dépendent sensiblement de la méthode suivie.

A l'aide des nouvelles valeurs des pK_{1n} et pK_{2n} on a calculé les paramètres b_{1n} , b_{2n} , u_{1n} et u_{2n} , leurs valeurs étant résumées dans le tableau IV.

Les résultats rassemblés dans le tableau IV aboutissent à des conclusions analogues aux précédentes. Or, les seules différences apportées par ces nouvelles valeurs consistent à une variation seulement sur les valeurs limites des paramètres b_{2n} et u_{2n} en comparaison à celles calculées antérieurement.

TABLEAU IV

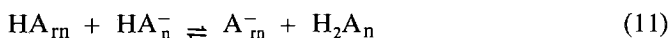
n	b _{1n}	r ²	b _{2n}	r ²	u _{1n}	u _{2n}
1	1,29±0,05	0,9950	3,69±0,09	0,9980	0,46	-1,94
2	1,74±0,09	0,9912	2,79±0,06	0,9987	0,32	-0,73
3	2,32±0,11	0,9929	2,53±0,05	0,9988	0,01	-0,20
4	2,33±0,08	0,9967	2,57±0,07	0,9977	0,02	-0,22
5	2,32±0,07	0,9976	2,57±0,09	0,9966	0,03	-0,22
7	2,33±0,11	0,9928	2,57±0,11	0,9946	0,00	-0,24

En ce qui concerne le paramètre u_{2n} , puisque les A_n^{2-} , à partir de $n=3$, sont considérés comme des ions deux fois monovalents, il conviendrait de considérer

$$u_{2n} = \frac{\beta Ne^2}{2 \cdot 2,303 RT} \left(\frac{1}{r_{on}} - \frac{1}{r_{A_n^{2-}}} \right) \quad (10)$$

Par ailleurs, une simple confrontation de la relation 10 avec les valeurs de u_{2n} rapportées dans le tableau IV permet la conclusion que la grandeur $r_{A_n^{2-}}$, correspondant à tous les acides étudiés dans cet article, prend des valeurs inférieures à celles du r_{on} .

On a ensuite examiné les effets des groupements fonctionnels carboxyliques et carboxylates sur l'ionisation de l'autre groupement -COOH. Ces effets peuvent être mis en évidence et estimés quantitativement en comparant les pK_{1n} et pK_{2n} des diacides étudiés à ceux des monoacides correspondants. Ainsi on a examiné les différences $pK_{rn} - pK_{1n}$ et $pK_{rn} - pK_{2n}$. Il est évident que ces différences sont directement proportionnelles à la variation d'enthalpie libre normale ΔG° correspondant aux équilibres:



Dans tous les cas on a constaté que ces différences des pK atteignent des valeurs importantes. On peut donc conclure que ΔG° , correspondant à l'équilibre de dissociation d'un acide monocarboxylique HA_{rn} , est largement modifié lors de l'introduction dans la molécule de cet acide d'un groupement soit carboxylique, soit carboxylate.

Une partie de ΔG° correspondant à chacun des équilibres 11 et 12 peut être attribué à un terme statistique égal à $RT \ln \sigma$.²⁵ A l'aide des données bibliographiques,²⁶ nous avons calculé la valeur de σ trouvée égale à 2 et 1/2 respectivement pour les équilibres 11 et 12.

Ensuite, en ôtant de la valeur correspondante de ΔG° le terme statistique $RT \ln \sigma$ (étant indépendant de la longueur de la chaîne carbonée), on aboutit aux paramètres:

$$\delta pK_{1n} = pK_{rn} - pK_{1n} - \log 2 \quad \text{et} \quad \delta pK_{2n} = pK_{rn} - pK_{2n} + \log 2$$

qui expriment très probablement les divers effets des substituants carboxyliques et carboxylates dépendant de la distance de ces groupements du groupe -COOH restant à ioniser. Pour éviter des erreurs accidentielles on a calculé ces paramètres à l'aide des relations:

$$\delta pK_{1n} = (a_{rn} - a_{1n} - \log 2) + u_{1n} X \quad (13)$$

$$\delta pK_{2n} = (a_{rn} - a_{2n} + \log 2) + u_{2n} X \quad (14)$$

où les paramètres a_{rn} , a_{1n} et a_{2n} ont été calculés des diagrammes correspondants représentant la variation de pK en fonction de X .

Il est à souligner que dans la majorité des cas, les résultats rapportés dans le tableau V coïncident pratiquement avec les valeurs correspondantes des δpK_{1n} et δpK_{2n} calculées directement à partir des données expérimentales des pK .

Les résultats du tableau V montrent que le paramètre δpK_{1n} devient négligeable pour $n=7$. On peut donc supposer que les diverse influences, sur le pK_1 de l'acide

TABLEAU V

% MeOH en volume	X_{MeOH}	n=1		n=2		n=3		n=4		n=5		n=7	
		δpK_{1n}	δpK_{2n}	δpK_{1n}	δpK_{2n}	δpK_{1n}	δpK_{2n}	δpK_{1n}	δpK_{2n}	δpK_{1n}	δpK_{2n}	δpK_{1n}	δpK_{2n}
10	0,04665	1,59	-0,73	0,35	-0,49	0,20	-0,13	0,07	-0,15	0,06	-0,14	0,01	-0,15
20	0,09825	1,62	-0,83	0,37	-0,53	0,20	-0,14	0,07	-0,16	0,06	-0,15	0,01	-0,16
30	0,15547	1,64	-0,94	0,39	-0,57	0,21	-0,14	0,07	-0,17	0,06	-0,17	0,01	-0,18
40	0,21990	1,67	-1,07	0,41	-0,62	0,21	-0,16	0,07	-0,19	0,06	-0,18	0,01	-0,19
50	0,29355	1,71	-1,21	0,43	-0,67	0,21	-0,17	0,07	-0,20	0,07	-0,20	0,01	-0,21

azélaïque, produit par la présence dans sa molécule du groupement -COOH presque s'annulent; seul le terme statistique lié aux différences de symétrie entre les ions et les molécules participant à l'équilibre 11 peut apporter une contribution notable au bilan de cet équilibre. D'autre part on constate qu'à partir de $n=3$ le paramètre δpK_{1n} reste pratiquement indépendant de la composition en MeOH du milieu solvant. Ce comportement pourrait être expliqué à l'aide de la relation 13, en tenant compte que pour $n \geq 3$ le u_{1n} s'annule.

L'étude de la variation de δpK_{2n} tant avec la composition du solvant qu'avec la longueur de la chaîne carbonée conduit à deux constatations:

1. Pour chacun des acides étudiés, ce paramètre est une fonction linéaire de X dont la pente atteint pratiquement une valeur constante à partir de $n=3$. Les valeurs du u_{2n} (cf. tableau IV) étant confrontées avec la relation 14 permettent l'explication de ce comportement.

2. Pour chacune des compositions des solvants mixtes étudiés, le paramètre δpK_{2n} , à partir de $n=3$, demeure pratiquement constant indépendamment de la longueur de la chaîne carbonée. Etant donné que ces valeurs limites du δpK_{2n} dépendent sensiblement de la composition du solvant (cf. tableau V), il est impossible de leur attribuer un effet interne quelconque.³ D'après tout cela, les valeurs limites de δpK_{2n}

pourraient être attribuées à la différence observée entre les valeurs limites des rayons r_{on} et $r_{A_n}^{2-}$. Ainsi la variation d'enthalpie libre normale correspondant à l'équilibre 12 peut être considérée comme la somme de deux termes:^{3,25}

$$\Delta G^\circ = RT \ln \sigma + W \quad (15)$$

Au terme statistique on a donc ajouté un deuxième, exprimant en réalité la différence de l'énergie liée à l'approche successive du proton, à travers le solvant, de deux anions dont les groupes portant la charge sont de taille différente. Il est évident que ce terme doit varier avec la composition du milieu solvant. Par ailleurs, la relation,

$$W = 2,303 RT \delta pK_{2n}$$

nous permet, d'une part, d'expliquer la dépendance de la valeur limite du δpK_{2n} de la composition des mélanges utilisés et d'autre part, de déterminer les valeurs de W correspondant aux mélanges solvants étudiés.

On a ainsi trouvé que W varie de -191 à -259 cal/mol lorsque la teneur en méthanol passe de 10 à 50% en volume.

En conclusion il semble que la formulation proposée constitue une approche acceptable des divers phénomènes dans le cas considéré permettant de rationaliser les résultats de cette étude, malgré le caractère simpliste du modèle électrostatique utilisé. Nous pensons encore que si cette formulation peut être mise en question, toutefois les valeurs des paramètres u_{1n} et u_{2n} , calculées directement des données expérimentales, pourraient être utilisées comme critère sur l'importance des divers phénomènes électrostatiques.

Summary

Comparative study of the dissociation of several aliphatic dicarboxylic and the corresponding monocarboxylic acids in water-methanol solvent systems

The dissociation of several aliphatic dicarboxylic acids of the general form $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (where $3 \leq n \leq 7$) was studied in water-methanolic solutions with a methanol content of 10, 20, 30, 40 and 50% per volume. The dissociation of these acids in the above solvent systems was examined comparatively to the dissociation of the corresponding aliphatic monoacids of the form $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{n-1}-\text{COOH}$.

The calculation of pK_1 and pK_2 of the dicarboxylic acids were performed with the aid of a new method which allows for the accurate determination of the dissociation constants accounting for the structure of the acids studied.

Περίληψη

Μελέτη των ισορροπιών διασπάσεως ορισμένων διακαρβονικών και μονοκαρβονικών αλειφατικών οξέων με σχετικά μεγάλη ανθρακική αλυσίδα σε υδατομεθανολικά διαλυτικά συστήματα

Στην Εργασία αυτή μελετήθηκε ο ιονισμός ορισμένων δικαρβονικών αλειφατικών οξέων με γενικό τύπο $\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_n-\text{COOH}$ (όπου $3 \leq n \leq 7$) μέσα σε υδατομεθανολικά μείγματα περιεκτικότητας 10, 20, 30, 40 και 50% v/v σε μεθανόλη. Στα διαλυτικά αυτά μείγματα η

διάσταση των δικαρβονικών οξέων μελετήθηκε συγκριτικά προς εκείνη των αντίστοιχων μονοκαρβονικών οξέων με γενικό τύπο $\text{CH}_3 - (\text{CH}_2)_{n-1} - \text{COOH}$.

Ο προσδιορισμός των θερμοδυναμικών pK_1 και pK_2 των δικαρβονικών οξέων πραγματοποιήθηκε με τη βοήθεια μιας καινούργιας μεθόδου που προτείνεται στην Εργασία αυτή. Η μέθοδος αυτή η οποία λαμβάνει υπόψη και τη δομή του μορίου του μελετούμενου οξέος επιτρέπει τον προσδιορισμό των θερμοδυναμικών σταθερών και των δύο βαθμίδων διαστάσεως με πολύ ικανοποιητική ακρίβεια.

Bibliographie

1. G. Papanastasiou, G. Stalidis et D. Jannakoudakis: *Bull. Soc. Chim. France* I-256 (1984).
2. G. Bonhomme: *Bull. Soc. Chim. France*, 60 (1968).
3. G. Bonhomme et J. Juillard: *J. Chim. Phys.*, **71**, 1098 (1974).
4. E. Roletto et V. Zelano: *J. Chim. Phys.*, **74**, 1126 (1977).
5. A.L. Bacarella, E. Grunwald, H.P. Marshall et E.L. Purlee: *J. Org. Chem.*, **20**, 747 (1955).
6. M.-L. Dondon: *J. Chim. Phys.*, **54**, 290 (1957).
7. M.-L. Dondon et M.-T. Pâris: *J. Chim. Phys.*, **58**, 222 (1961).
8. M. Yasuda: *Bull. Soc. Chim. Japan*, **32**, 429 (1959).
9. K. Hiromi: *Bull. Soc. Chim. Japan*, **33**, 1251 (1960).
10. R. Reynaud: *Bull. Soc. Chim.*, 4605 (1967).
11. E.J. King: *Acid-Base Equilibria*, Pergamon Press, Oxford, 1965, p. 255.
12. N. Bjerrum et W.D. Larson: *Z. Phys. Chem.*, **127**, 358 (1927).
13. M. Born: *Z. Phys.*, **1**, 45 (1920).
14. Référence 11, p. 205.
15. B. Sen et L.H. Adcock: *Anal. Chim. Acta*, **50**, 287 (1970).
16. R.A. Robinson et R.H. Stokes: *Electrolyte Solutions*, 2nd ed., Butterworths, London, 1965, p. 356.
17. R.G. Bates: *Determination of pH. Theorie and pratice*, Wiley and Sons New York, 1964, p. 193.
18. P.S. Gentile, M. Cefola et A.V. Celiano: *J. Phys. Chem.*, **67**, 1083 (1963).
19. J. Juillard: *Bull. Soc. Chim. France*, 3069 (1964).
20. D. Jannakoudakis, G. Papanastasiou et P.G. Mavridis: *J. Chim. Phys.*, **73**, 156 (1976).
21. Référence 11, p. 257.
22. N. Bjerrum: *Z. Phys. Chem.*, **106**, 219 (1932).
23. A. Eucken: *Angew. Chem.*, **45**, 203 (1932).
24. Référence 16, p. 230.
25. Référence 11, p. 156.
26. S.W. Benson: *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 5151 (1958).

SHORT PAPER

Chimika Chronika, New Series, 16, 47-51 (1987)

TOTAL GLYCOALKALOID CONTENT OF FIVE VARIETIES OF POTATOES. EFFECT OF TEMPERATURE, LIGHT AND TIME OF STORAGE

M.E. KOMAITIS, N. IFANTI-PAPATRAYIANNI AND S. PASSALOGLOU-EMMANOULIDOU

Department of Food Chemistry, University of Athens, Athens, Greece

(Received February 17, 1986)

Introduction

Glycoalkaloids are a class of naturally occurring toxicants which are widespread in plants of the Solanum family. Chemically they consist of a steroidal-like alkaloid, solanidine, to which monosaccharides are attached. The two major glycoalkaloids are α -chaconine and α -solanine. α -Chaconine contains the sugar rhamnose (two moieties) and glucose, whereas α -solanine contains glucose, galactose and rhamnose.

Several investigators have reported on the toxicological effect of the glycoalkaloids when consumed by humans. Epidemiological investigations attempting to correlate potato consumption and abnormalities in human produced conflicting results¹. Although the original suggestion is now no longer generally credited², the interest in glycoalkaloids has been maintained because of their toxicity³ and the off-flavour effects⁴.

As a precaution though an upper limit of 20 mg 100 g⁻¹ total glycoalkaloids has been introduced⁵.

Normal potatoes contain insignificant amounts of glycoalkaloids. However, light exposure or mechanical damage and light induce the synthesis of the glycoalkaloids⁶ in potatoes. The glycoalkaloid content depends upon cultivar and environmental conditions.

The experiments were undertaken to investigate the total glycoalkaloid content of five potato varieties, namely Spunta, Jaerla, Kennebec, Claustar, Sebago, and to find out the effect of temperature, light and time of storage on these varieties.

Experimental

Materials

Potato samples of five cultivars grown at experimental sites in the Tripolis area (Greece) were obtained from K.Y.D.E.P. They were harvested in March. All reagents were of analytical grade. α -Solanine was purchased from Sigma.

Sampling

The tubers were washed, peeled and then cut diametrically into eights. Two opposite eights were taken from each tuber and chopped to approximately 3 mm pieces using a vegetable chopper.

Analytical procedures

Glycoalkaloid analysis of potato samples

Samples were quantitatively analysed for total glycoalkaloid content (TGA) using the colorimetric method described by Bergers⁷. Each determination was carried out in duplicate.

Determination of chlorophyll

Chlorophyll contents of the potatoes were measured by a colorimetric method described in the A.O.A.C. (1980)⁸.

Results and discussion

Table I shows that all potato samples contain low levels of glycoalkaloids. From these results it is inferred that the amount of glycoalkaloid that could be eaten is very low. However, part of the glycoalkaloids content has been removed during peeling.

In the peel the level of glycoalkaloid content was low (range 0.60-3.70 mg 100 g⁻¹ fresh weight, mean value 2.15 mg 100 g⁻¹). So even in the case of oven cooked potatoes the amount of glycoalkaloids was low. All other methods of cooking would result in a reduced intake of glycoalkaloids.

TABLE I. Glycoalkaloid content of potato samples*

Variety	Total glycoalkaloid content mg 100g ⁻¹ fresh weight Range
Kennebec	0.65 – 2.40
Sebago	0.50 – 1.60
Jaerla	0.30 – 0.55
Spunta	0.20 – 0.50
Claustar	0.30 – 0.70

* 75 samples were analysed, 15 from each variety.

Figure 1 shows the effect of temperature and exposure to day light on the five varieties. In three varieties (Kennebec, Claustar, Sebago) there was a distinct change in the amount of glycoalkaloids after the period of 30 hours. No difference was observed in two varieties Jaerla and Spunta.

It is known that when potatoes are exposed to light a green pigmentation develops at the surface. Green potato tubers are usually associated with an increased level of glycoalkaloids although the processes of chlorophyll and glycoalkaloid formation are independent of each other.

However, no greening was noted in all samples investigated and the chlorophyll content determined according to the A.O.A.C. method, was found to be 0.0mg/100g.

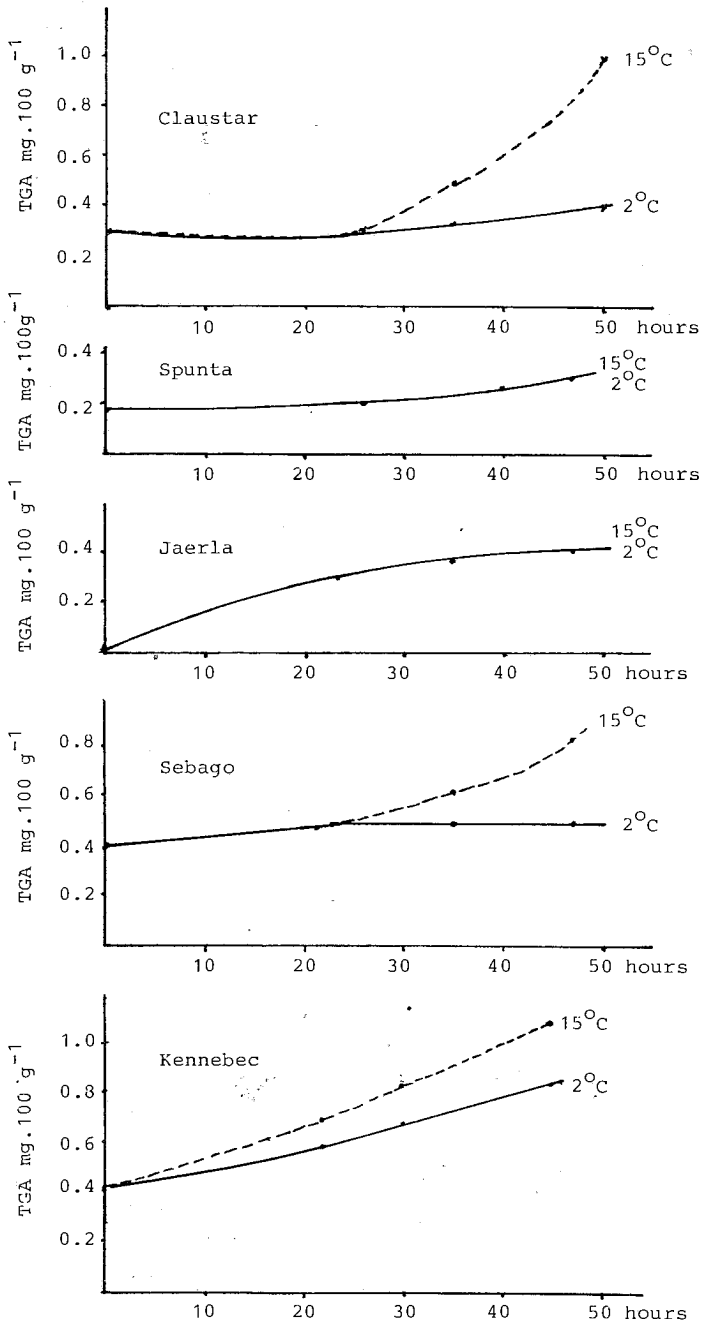


Figure 1. Total glycoalkaloid content of five varieties stored in the dark — at 2°C and that of exposed to day light --- at 15°C.

Figure 2 shows the glycoalkaloid content of the five varieties stored in the dark.

The storage of potato samples at 6°C for 3 months did not appreciably affect the glycoalkaloid content of the aforementioned cultivars. The highest level of glycoalkaloid content was observed in the Kennebec variety 0.40 mg 100 g⁻¹. However, in all cases the amount of glycoalkaloids was well below the alarming mark of 20 mg 100 g⁻¹.

From these findings it is inferred that all five varieties can be used with no problem for human consumption and in the industry of potato products (eg. crisps, mash potato etc.).

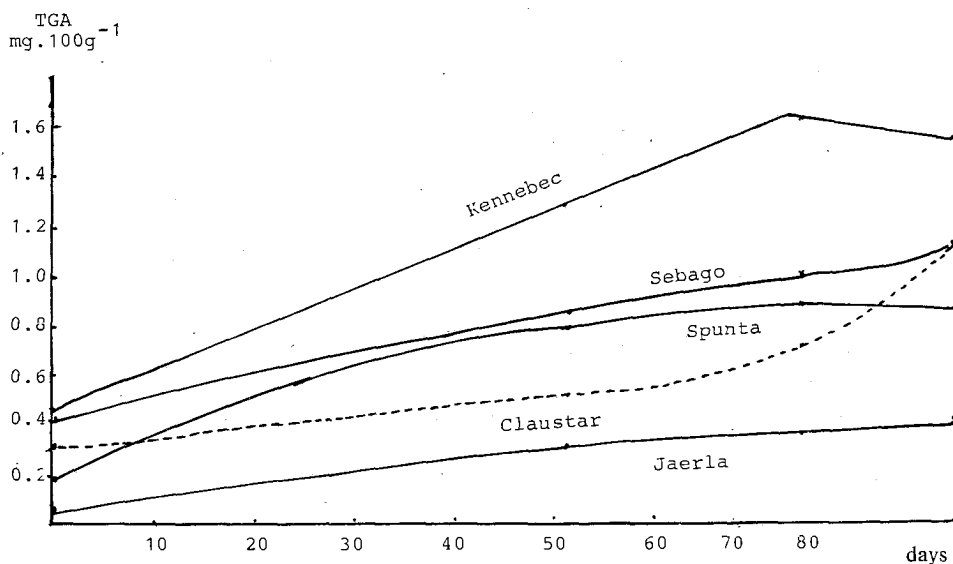


Figure 2. Effect of time of storage at 6°C.

Acknowledgements

The authors wish to thank the Home Products Handling Cooperative Administration of Greece (K.Y.D.E.P.) for providing the samples.

Summary

The glycoalkaloid content of five varieties of potato (*Solanum tuberosum*) was determined. The effect of temperature exposure to light and time of storage on these varieties was also investigated.

All potato samples were found to contain low levels of glycoalkaloids after three months storage.

In none of the varieties the glycoalkaloid content was high enough to exceed the recommended maximum level of 20 mg 100 g⁻¹ fresh weight even after lengthy storage.

Keywords: Potatoes, glycoalkaloid content, storage.

Περίληψη

Ολικά γλυκοαλκαλοειδή σε πέντε ποικιλίες πατάτας. Επίδραση θερμοκρασίας, φωτός και χρόνου αποθήκευσης.

Στην παρούσα εργασία προσδιορίστηκε η περιεκτικότητα σε γλυκοαλκαλοειδή πέντε ποικιλιών πατάτας (Kennebec, Jaerla, Sprunta, Claustar, Sebago). Επίσης μελετήθηκε η επίδραση της θερμοκρασίας, φωτός και χρόνου αποθήκευσης στο σχηματισμό των γλυκοαλκαλοειδών.

Σ' όλα τα δείγματα η περιεχόμενη ποσότητα των γλυκοαλκαλοειδών ήταν χαμηλή ακόμη και μετά αποθήκευση τριών μηνών σε 6°C.

Σε καμιά από τις εξεταζόμενες ποικιλίες το ποσό των γλυκοαλκαλοειδών δεν υπερέβη το μέγιστο επιτρεπόμενο όριο των 20 mg ανά 100g νωπού βάρους ακόμη και μετά μακρόχρονη αποθήκευση.

References

1. Renwick, J.H.: *Br. J. Soc. Med.*, **26**, 67 (1972).
2. Anon.: *Br. Med. J.*, **4**, 308 (1975).
3. Mc Millan, M. and Thomson, J.C.: *Q. J. Med.*, **48**, 22 (1979).
4. Ross, H., Rasemann, P. and Nitzsche, W.: *Z. Pflanzenzuecht*, **80**, 64 (1978).
5. Verbist, J.F. and Monnet, R.A.: *Potato Res.*, **22**, 289 (1979).
6. Conner, H.W.: *Plant Physiol.*, **12**, 79 (1937).
7. Bergers, W.W.A.: *Potato Res.*, **23**, 105 (1980).
8. *A.O.A.C. Official methods of analysis*, Horwitz, W., Ed., Association of Official Analytical Methods, Washington, D.C., 1980, 13th edn.