



REVISTA PORTUGUESA DE **QUÍMICA**



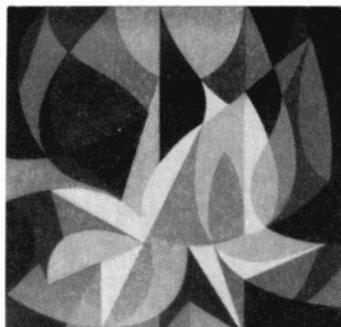
REV. PORT. QUÍM. - LISBOA

N.º 2

VOL. V - PAG. 49/112 - 1963

índice

- J. M. Nascimento 49 REDUÇÃO POR NÍQUEL-RANEY E HIDRETO DE BORO
M. H. Venda E SÓDIO DE ALGUMAS LIGAÇÕES
 $C \equiv C$, $C = C$ E $C = O$ EM ESTERÓIDES
- R. A. Guedes de Carvalho 55 STUDY OF INTERFERENCES IN THE IODOMETRY OF TIN.
ITS APPLICATION TO ORE ANALYSIS.
III. INTERFERENCE OF TANTALUM AND NIOBIUM
- M. F. Laranjeira 58 EQUIVALENT ATOMIC NUMBER
OF COMPLEX TARGETS FOR SATURATION
BACKSCATTERING OF ELECTRONS
- J. J. R. Fraústo da Silva 65 DOSAGEM ESPECTROFOTOMÉTRICA DE
J. Gonçalves Calado MICROQUANTIDADES
M. Legrand Moura DE GERMÂNIO
- F. Barreira 72 CINÉTICA DA CONDUTIBILIDADE IÓNICA
NO NITROBENZENO
- Notas*
- M. Lusa Barreira 98 VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TEMPERATURA
DOS CONTADORES G. M. COM O
TRATAMENTO TÉRMICO
- K. Jacobsohn 99 SUR DES COMPLEXES FORMÉS ENTRE
M. D. Azevedo CERTAINS MÉTAUX LOURDS
ET DES OXACIDES OPTIQUEMENT ACTIFS
- Actualidades*
- K. Jacobsohn 101 UM PRECURSOR DA QUÍMICA MACROMOLECULAR
NA ESCOLA POLITÉCNICA
- Noticiário e Informações*
- 102 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
103 UNIVERSIDADE DO PORTO
110 REUNIÕES INTERNACIONAIS
112 PUBLICAÇÕES



O Fogo,
ilustração de Luís Filipe de Abreu

resumos résumés summaries

REDUÇÃO POR NÍQUEL-RANEY E HIDRETO DE BORO E SÓDIO DE ALGUMAS LIGAÇÕES $C \equiv C$, $C = C$ E $C = O$ EM ESTERÓIDES

NASCIMENTO, J. M., VENDA, M. H.
Rev. Port. Quím., 5, 49, (1963)

(em português)

Efectuou-se a redução dos grupos $C \equiv C$, $C = C$ e $C = O$ em alguns esteróides com NaH_4B e Ni-Raney. Os produtos da reacção dependem do agente redutor, tipo e posição do grupo insaturado na molécula. A redução do ácido 2-selenínico do derivado 1,4-dieno-3-ona por acção de Ni-Raney origina o composto 3-ol desseleniado da série cis. A mesma operação com NaH_4B dá origem a um composto em que o grupo $-SeO_2H$ é transformado em $-SeOH$.

ESTUDO DE INTERFERÊNCIAS NA IODOMETRIA DO ESTANHO, COM APLICAÇÃO À ANÁLISE DE MINÉRIOS III. INTERFERÊNCIA DO TÂNTALO E DO NIÓBIO

CARVALHO, Rodrigo A. Guedes de
Rev. Port. Quím., 5, 55, (1963)

(em inglês)

Estudou-se a interferência do Ta e do Nb quando se efectua o doseamento volumétrico do Sn por oxidação com solução de iodato após redução pelo Fe e Al metálicos. Obtêm-se resultados ligeiramente elevados na presença de grandes quantidades de Nb e resultados ligeiramente baixos na presença de grandes quantidades de Ta. Uma compensação de erros permite obter resultados bastante satisfatórios quando as quantidades de Ta e de Nb são semelhantes. Propõe-se uma modificação para o método de doseamento de Sn em minérios de Ta e Nb.

Rev. Port. Quím., 5, (1963)

NÚMERO ATÓMICO EQUIVALENTE RELATIVO À RETRODIFUSÃO DE ELECTRÕES POR ALVOS COMPLEXOS

LARANJEIRA, M. F.

Rev. Port. Quím., 5, 58, (1963)

(em inglês)

Demonstra-se que a fórmula empírica proposta por J. Saldik e A. O. Allen para o número atómico equivalente dum difusor complexo é a que melhor se coaduna com um tratamento teórico do problema de retrodifusão de electrões, pelo menos na gama de energias relativistas até o limite máximo de alguns MeV. A fórmula de R. H. Muller pode ser considerada como uma aproximação, aplicável, em princípio, a difusores não contendo hidrogénio.

DOSAGEM ESPECTROFOTOMÉTRICA DE MICROQUANTIDADES DE GERMÂNIO

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves, MOURA, M. Legrand

Rev. Port. Quím., 5, 65, (1963)

(em português)

Propõe-se um novo método para determinação espectrofotométrica de microquantidades de germânio, baseado na formação de um complexo corado com a hemateína. Este complexo forma-se nas proporções 1:2 e possui um máximo de absorvância a $\lambda = 580$ m μ . A sensibilidade óptima verifica-se a pH = 4,0 e em condições de trabalho devidamente seleccionadas podem dosear-se 0,025 a 1,5 p. p. m. de germânio.

CINÉTICA DA CONDUTIBILIDADE IÓNICA NO
NITROBENZENO

BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 5, 72, (1963)

(em português)

Revêem-se, em forma crítica, os modelos que têm sido apresentados para descrever a condutibilidade equivalente limite, adoptando-se o modelo derivado da teoria cinética. A parte experimental corresponde à determinação dos coeficientes de temperatura e pressão da condutibilidade equivalente de soluções de sais de tetralquilamónio em nitrobenzeno. Com estes coeficientes calculam-se vários parâmetros termodinâmicos que se comparam com a teoria.

VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TEMPERATURA DOS
CONTADORES G.M. COM O TRATAMENTO TÉRMICO

BARREIRA, Maria Lusa

Rev. Port. Quím., 5, 98, (1963)

(em português)

COMPLEXOS FORMADOS ENTRE ALGUNS METAIS
PESADOS E OXÁCIDOS ÓPTICAMENTE ACTIVOS

JACOBSON, Kurt, AZEVEDO, M. D.

Rev. Port. Quím., 5, 99, (1963)

(em francês)

REDUCTION PAR NICKEL DE RANEY ET HYDRURE
DE BORE ET SODIUM DE QUELQUES LIAISONS $C \equiv C$,
 $C = C$ ET $C = O$ CHEZ LES STEROIDES

NASCIMENTO, J. M., VENDA, M. H.

Rev. Port. Quím., 5, 49, (1963)

(en portugais)

La réduction des groupes $C \equiv C$, $C = C$ et $C = O$ dans quelques composés stériques a été réalisée avec NaH_4B et Ni-Raney. Les produits de la réaction dépendent de l'agent réducteur, du type et de la position du groupe non-saturé au sein de la molécule. La réduction de l'acide 2-sélénique du dérivé 1,4-diène-3-one, par action de Ni de Raney a donné origine au composé 3-ol sans Se de la série cis. La même réduction avec NaH_4B a conduit à un dérivé où le groupe $-SeO_2H$ est transformé en $-SeOH$.

ETUDE DES INTERFERENCES DANS L'IODOMETRIE
DE L'ETAIN, AVEC APPLICATION A L'ANALYSE DES
MINERAIS

III. INTERFERENCE DU TANTALE ET DU NIOBIUM

CARVALHO, Rodrigo A. Guedes de

Rev. Port. Quím., 5, 55, (1963)

(en anglais)

On a étudié l'interférence des influences du Ta et du Nb dans le dosage volumétrique du Sn par oxydation avec une solution d'iodate après réduction par Fe et Al.

On observe des résultats légèrement supérieurs en présence de grandes quantités de Nb et des résultats légèrement inférieurs quand le Ta est présent en grandes quantités. En compensant les erreurs, on obtient des résultats assez satisfaisants quand les quantités de Ta et de Nb sont équivalentes. On propose une modification de la méthode de dosage de Sn dans des minerais riches en Ta et en Nb.

NUMERO ATOMIQUE EQUIVALENT RELATIF À LA
RETRODIFUSION À SATURATION DES ELECTRONS
PAR DES REFLECTEURS COMPLEXES

LARANJEIRA, M. F.

Rev. Port. Quím., 5, 58, (1963)

(en anglais)

Il a été démontré que la formule empirique proposée par J. Saldik et A. O. Allen pour le numéro atomique équivalent d'un diffuseur complexe est celle qui s'accorde le mieux avec un développement théorique de la retrodiffusion des électrons, au moins dans la gamme des énergies relativistes jusqu'à quelques MeV.

La formule de R. H. Müller peut être considérée comme une approximation valable, en principe, pour les diffuseurs ne renfermant pas d'hydrogène.

DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE DE MICROQUAN-
TITES DE GERMANIUM

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves, MOURA,
M. Legrand

Rev. Port. Quím., 5, 65, (1963)

(en portugais)

On décrit une nouvelle méthode de dosage spectrophotométrique de microquantités de germanium, fondée sur la formation d'un complexe pourpre avec l'hématéine, dans la proportion de 1:2 et qui présente un maximum d'absorption à $\lambda = 580 \text{ m}\mu$. La sensibilité optimum est obtenue pour un pH = 4,0. La loi de Beer est vérifiée pour des concentrations de 0,025 à 1,5 p. p. m. de germanium.

CINETIQUE DE LA CONDUCTIBILITE IONIQUE EN
SOLUTIONS NITROBENZENIQUES

BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 5, 72, (1963)

(en portugais)

On fait une révision critique des modèles de la conductivité équivalente limite qui ont été présentés, en adoptant le modèle cinétique. Dans la partie expérimentale on détermine les coefficients de température et de pression de la conductivité équivalente de solutions de sels de tétra-alkyl-ammonium dans du nitrobenzène. Avec ces coefficients on calcule quelques paramètres thermodynamiques et on les compare avec la théorie.

CHANGEMENT DU COEFFICIENT DE TEMPERATURE
DES COMPTEURS G.M. AVEC LE TRAITEMENT
THERMIQUE

BARREIRA, Maria Lusa

Rev. Port. Quím., 5, 98, (1963)

(en portugais)

SUR DES COMPLEXES FORMES ENTRE CERTAINS
METAUX LOURDS ET DES OXACIDES OPTIQUEMENT
ACTIFS

JACOBSONH, Kurt, AZEVEDO, M. D.

Rev. Port. Quím., 5, 99, (1963)

(en français)

REDUCTION WITH NICKEL RANEY AND BORON-SODIUM HYDRIDE OF SOME GROUPS $C \equiv C$, $C = C$ AND $C = O$ IN STEROIDS

NASCIMENTO J. M., VENDA, M. H.

Rev. Port. Quím., 5, 49, (1963)

(in Portuguese)

Reduction with NaH_4B and Ni-Raney catalyst of the functional groups $C \equiv C$, $C = C$ and $C = O$ in some steroids was obtained. The resulting products depend upon the reductant as well as the type and position of the unsaturated group in the molecule. The 2-seleninic acid of 3-one-1,4-dienes is reduced with Ni-Raney giving the 3-ol without Se equivalent compound of the cis series. With NaH_4B the $-SeO_2H$ group is reduced to the corresponding $-SeOH$ group.

STUDY OF INTERFERENCES IN THE IODOMETRY OF TIN. ITS APPLICATION TO ORE ANALYSIS
III. INTERFERENCE OF TANTALUM AND NIOBIUM

CARVALHO, Rodrigo A. Guedes de

Rev. Port. Quím., 5, 55, (1963)

(in English)

The interference of tantalum and niobium when tin is determined by iodate titration after reduction by iron and aluminium has been studied. Slightly high results are obtained in the presence of high amounts of niobium and slightly low results in the presence of high amounts of tantalum. A balance of errors permits one to obtain fairly good results when Ta and Nb amounts are similar. A modified method for tin determination in ores containing Ta and Nb is proposed.

EQUIVALENT ATOMIC NUMBER OF COMPLEX TARGETS FOR SATURATION BACKSCATTERING OF ELECTRONS

LARANJEIRA, M. F.

Rev. Port. Quím., 5, 58, (1963)

(in English)

It is shown, by simple theoretical means, that the formula empirically proposed by J. Saldik and A. O. Allen is the most advisable one for the equivalent atomic number of a complex target, at least for relativistic energies of the incident electrons up to a few MeV.

R. H. Müller's formula may be regarded as a first approach, only suitable for targets not containing hydrogen.

SPECTROPHOTOMETRIC DETERMINATION OF MICRO-AMOUNTS OF GERMANIUM

SILVA, J. J. R. Fraústo da, CALADO, J. Gonçalves, MOURA, M. Legrand

Rev. Port. Quím., 5, 65, (1963)

(in Portuguese)

Germanium forms with hematein a 1:2 red-purple complex which absorbs at $\lambda_{max} = 580 m\mu$. The highest sensitivity is found at $pH = 4,0$ and Beer's law is followed in the range of concentration 0,025 to 1,5 p. p. m. of the element.

KINETIC OF THE IONIC CONDUCTIVITY IN NITRO-BENZENE

BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 5, 72, (1963)

(in Portuguese)

The various models that have been used to describe the limiting ionic conductance are criticized and the kinetic one is adopted. The experimental section covers the evaluation of the temperature and pressure coefficients of conductance of tetraalkylammonium salts solutions in nitrobenzene. With these coefficients thermodynamically significant parameters were calculated and the values compared with the theory.

ON THE VARIATION OF THE TEMPERATURE COEFFICIENT OF THE G.M. COUNTERS WITH THE PREVIOUS THERMAL TREATMENT

BARREIRA, Maria Lusa

Rev. Port. Quím., 5, 98, (1963)

(in Portuguese)

COMPLEXES OF SOME HEAVY METALS WITH OPTICALLY ACTIVE OXOACIDES

JACOBSON, Kurt, AZEVEDO, M. D.

Rev. Port. Quím., 5, 99, (1963)

(in French)

Editada pela
SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
em continuação da
REVISTA DE QUÍMICA PURA E APLICADA
fundada por
Ferreira da Silva

Director A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor C. M. PULIDO

Comissão Redactorial F. CARVALHO BARREIRA

RENATO DA SILVA LEAL

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. INEZ VALENTE SOARES

Delegado em Coimbra V. PEREIRA CRESPO

Delegado no Porto HERNÂNI MAYA

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR

SODA PÓVOA

COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE

SAPEC

SIDERURGIA NACIONAL

INDÚSTRIA LEVER PORTUGUESA, LDA.

LABORATÓRIO SANITAS, LDA.

NITRATOS DE PORTUGAL

SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA

AMONÍACO PORTUGUÊS

COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS

COMPANHIA DE PÓLVORAS E MUNIÇÕES DE BARCARENA

FIRESTONE PORTUGUESA

INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Toda a correspondência deve ser endereçada ao editor :

Eng.º C. M. Pulido — Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

Redacção e administração

Faculdade de Ciências — Lisboa 2 — Portugal

Gravuras, Composição e Impressão

Bertrand (Irmãos), Lda. e Fotogravura União

REDUÇÃO POR NÍQUEL DE RANEY E HIDRETO DE BORO E SÓDIO DE ALGUMAS LIGAÇÕES $C \equiv C$, $C = C$ E $C = O$ EM ESTERÓIDES

J. M. NASCIMENTO

M. H. VENDA

Serviço de Química
Laboratório Sanitas — Lisboa

Efectuou-se a redução dos grupos $C \equiv C$, $C = C$ e $C = O$ em alguns esteróides com NaH_4B e Ni-Raney. Os produtos da reacção dependem do agente redutor, tipo e posição do grupo insaturado na molécula. A redução do ácido 2-selenínico do derivado 1,4-dieno-3-ona por acção de Ni-Raney origina o composto 3-ol desseleniado da série cis. A mesma operação com NaH_4B dá origem a um composto em que o grupo $-SeO_2H$ é transformado em $-SeOH$.

INTRODUÇÃO

Com o objectivo de estudar o comportamento de diferentes grupos funcionais insaturados, de esteróides, sob a acção de agentes redutores, submetem-se alguns derivados da série do androstano à hidrogenação catalítica pelo níquel de Raney e à hidrogenação pelo hidreto de boro e sódio.

Como os ensaios se realizaram sobre quantidades da ordem de 100 a 200 mg de substância, foi possível efectuar a redução catalítica sem o emprego de aparelho de hidrogenação, segundo uma técnica de execução muito mais cómoda e que, embora descrita na literatura (1), não é de uso corrente em química dos esteróides.

Os ensaios agora efectuados confirmam em alguns casos os resultados já obtidos e permitiram a preparação de certos compostos por novos métodos e a obtenção de outros ainda não descritos.

Paralelamente, foi possível observar o comportamento frente à redução catalítica da dupla e tripla ligação isolada e a importância da sua localização na molécula, assim como os diferentes destinos das cetonas insaturadas 4-eno-3-ona, 1,4-dieno-3-ona e ácido 2-selenínico de 1,4-dieno-3-ona, quando submetidos à hidrogenação pelo níquel-Raney e pelo hidreto de boro e sódio.

REDUÇÃO DA DUPLA E TRIPLA LIGAÇÃO ISOLADA

A redução da dupla ligação 5,6, que se obtém facilmente com o emprego de catalisador de Pt em atmosfera de hidrogénio e à pressão atmosférica, não se efectua nas condições ensaiadas. A dupla ligação em 4 reduz-se, embora com dificuldade, originando-se parcialmente o composto cis.

A tripla ligação na cadeia ligada a C_{17} é reduzida facilmente até ao composto saturado.

Dado que os esteróides 3 β -hidroxi-5,6-eno são frequentemente utilizados como substâncias iniciais de diferentes sínteses, pode vir a ter importância em química preparativa o emprego deste método de hidrogenação, que permite a redução da tripla ligação, introduzida através de uma síntese acetilénica sobre os compostos 17-ceto sem necessidade de efectuar a protecção da dupla ligação em C_5 , como se pode observar na redução do 17 α -etil-5-androsteno-3,17-diol, que subministra o correspondente derivado etilo.

REDUÇÃO DE CETONAS INSATURADAS

4-eno-3-ona — A redução de testosterona e metiltestosterona com níquel-Raney dá origem a uma mistura de compostos da série trans 3 β -hidroxi e 3-oxo-, respectivamente, que se separou sujeitando-a a cromatografia sobre óxido de alumínio. As substâncias isoladas caracterizaram-se pelos seus pontos de fusão, poder rotatório, reacções coradas e comparação em cromatografia no papel com outras sintetizadas por métodos já descritos na literatura.

A redução destes compostos, assim como da etisterona, por intermédio do hidreto de boro e sódio origina,

consoante o *modus operandi*, os derivados 3 β -hidroxi-4-eno ou 3,5-dieno respectivos.

Verifica-se que a redução conduz ao derivado 3 β -hidroxi-4-eno sempre que haja o cuidado de evitar a acção de ácidos, mesmo diluídos, sobre o produto da reacção. O derivado 3,5-dieno forma-se pela acção dos ácidos sobre oxidrilo α,β -insaturado, como se pode observar no espectro U. V., que apresenta valores λ_{\max} idênticos aos descritos na literatura (2).

A labilidade da função álcool está na origem da dificuldade em se obter éteres em C_3 utilizados como derivados com vista à identificação.

No caso específico da testosterona, NORYMBERSKI e WOODS (3) assinalaram a formação do 3 β -hidroxiandrostano-17-ol, que nós não pudemos verificar, mesmo trabalhando com excesso de redutor. Em contrapartida, observámos que em presença de apreciável excesso de hidreto se formava o composto XI com *P. F.* = 260-4°, que, submetido a hidrólise fracamente ácida, originava 3,5-androstadieno-17 β -ol, cuja identidade foi estabelecida por determinação do *P. F.* misto com substância genuína e comportamento cromatográfico em placa (4). A oxidação crômica de XI levou à formação de um produto que, em cromatografia no papel em vários sistemas e reacção com 2,4-dinitrofenilidrazina, se mostrou idêntico a androsta-4-eno-3,17-diona.

O comportamento em relação à hidrólise fraca e oxidação está de acordo com a existência do grupo éster em C_3 com insaturação em C_4 . O elevado *P. F.* e as condições operatórias são indícios muito seguros de que se originou éster do ácido bórico e do androsta-4-eno-3 β ,17-diol.

1,4-dieno-3-ona — A redução da metandrostenolona (17 α -metiltestosterona) pelo níquel-Raney subministra uma mistura de produtos reduzidos.

Por cristalização directa obteve-se o 17 α -metil-5 α -androsta-3-ona e das águas-mães de cristalização isolou-se, após cromatografia sobre óxido de alumínio, o 17 α -metil-5 α -androsta-3 β ,17 β -diol. A fracção cetónica que não cristalizou mostrou em cromatografia em papel, no sistema éter de petróleo-formamida, ser constituída por 2 substâncias, uma das quais dá 2,4-dinitrofenilidrazona vermelha, com R_F idêntico a metiltestosterona, e outra 2,4-dinitrofenilidrazona amarela, com R_F diferente de 17 α -metil-5 α -androsta-3-ona. Por comparação com amostra genuína de 17 α -metil-5 β -androsta-3,17-diol verificou-se a identidade do comportamento cromatográfico de ambos os compostos. A coloração amarela

dos compostos 5 α e 5 β é diferente e pode também constituir critério de diferenciação de ambos os compostos.

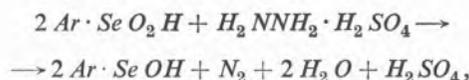
O cromóforo 1,4-dieno-3-ona submetido à acção do hidreto de boro e sódio permanece estável, pelo que parece desnecessário efectuar a protecção do grupo cetónico em C_3 pela semicarbazida, como é habitual fazer-se em química de esteróides quando se pretende efectuar a redução de outro grupo cetónico na molécula (5).

Ácido 2-selenínico de metandrostenolona (6, 7) —

A redução deste composto pelo Ni-Raney faz-se com facilidade e subministra com bom rendimento 17 α -metil-5 α -androsta-3,17-diol.

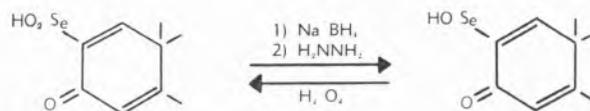
O hidreto de boro e sódio actua sobre este produto, transformando-o num derivado que contém selénio, mas sem propriedades ácidas, como se verifica pela sua insolubilidade em soda cáustica.

Para comprovar a estrutura deste composto ensaiámos uma redução do ácido selenínico pela hidrazina, segundo a reacção



estabelecida por H. RHEINBOLDT e E. GIESBRECHT (8), e verificámos que, quer no caso da redução com hidreto quer com hidrazina, se obtinha o mesmo produto.

Por oxidação com água oxigenada do produto de redução obtivemos de novo o ácido 2-selenínico de 1,4-dieno-3-ona, o que serviu de contraprova ao estabelecimento da estrutura



PARTE EXPERIMENTAL

Os pontos de fusão foram determinados em bloco de KOFER e não foram corrigidos.

REDUÇÃO COM NÍQUEL DE RANEY

As reduções com níquel de Raney (Fluka) foram efectuadas aquecendo a refluxo durante 1/2 hora uma

Tabela I

RESUMO DOS RESULTADOS ENCONTRADOS

Função inicial	Redução com NaBH ₄	Redução com Ni-Raney
	\longrightarrow	
	\longrightarrow	\longrightarrow
	\longrightarrow	
	\longrightarrow	

suspensão do catalisador no soluto em álcool a 95% da substância a reduzir.

Em todas as reduções a técnica operatória empregada foi a seguinte: dissolveram-se 100 mg de esteróide em 50 ml de álcool, a que se adicionou 1 ml de suspensão de Ni-Raney, manteve-se a refluxo durante 1/2 hora, filtrou-se, evaporou-se a solução no vácuo e cristalizou-se o resíduo, procedendo-se à identificação.

1 — Redução de metil-5-androsteno-3,17-diol — O resíduo

cristalizado tem o mesmo *P. F.* que a substância de partida e o *P. F.* misto não dá depressão.

2 — Redução de 17 α -etnil-5-androsteno-3,17 diol — O resíduo cristalizado (I) tem *P. F.* = 198-200° e $[\alpha]_D = -66^\circ$ (*c* = 1,46 dioxano).

O acetato (Ia) do produto de redução apresentou *P. F.* = 162-5°C.

3-a — Redução de 17 α -metil-androsta-4-eno-3,17-diol —

O resíduo de redução cristalizou do álcool e do benzeno e originou cristais (II) com $P. F. = 175 - 7^{\circ} C$. Após cromatografia sobre óxido de alumínio, isolou-se mais material cristalino e submetem-se as águas-mães à oxidação.

3-b — Microoxidação de II — 5 mg de águas-mães da cristalização de (II) dissolveram-se em 0,25 ml de ácido acético, a que se adicionou 0,1 ml de óxido de crómio a 2% em ácido acético. A solução alcalinizou-se com hidróxido de sódio 2*N* e extraiu-se com clorofórmio. A solução de clorofórmio concentrou-se e foi assim utilizada para cromatografia em papel.

No sistema éter de petróleo/formamida (papel Whatman n.º 1) observaram-se duas manchas reveláveis pela 2,4-dinitrofenilidrazina⁽¹⁾, uma vermelha, correspondente à 17 α -metil testosterona, e outra amarela, com comportamento cromatográfico idêntico a 5 β -androstano-3-ona-17 β -ol.

4-a — Redução de testosterona — O resíduo da redução mostrou a presença de compostos cetónicos. Em cromatografia de coluna sobre óxido de alumínio neutro de actividade I, segundo BROCKMANN, as fracções eluídas com benzeno-clorofórmio 5% e benzeno-clorofórmio 10% deram reacção positiva com dinitrofenilidrazina e as eluídas com benzeno-clorofórmio 50% e clorofórmio eram constituídas por produtos não cetónicos (reacção negativa com 2,4-dinitrofenilidrazina).

Esta fracção (III), após recristalização, apresentou $P. F. = 150-62^{\circ}C$ e reacção negativa com o ácido tricloroacético⁽²⁾.

A fracção cetónica (IV) foi cromatografada no papel no sistema éter de petróleo-benzeno (9:1)/formamida e comparada com o 5 α -androsta-3-ona-17 β -ol e 5 β -androsta-3-ona-17 β -ol.

O R_F da fracção cetónica coincidiu com o do composto 5 α .

4-b — Redução da 17 α -metiltestosterona — Como no caso anterior, após redução e separação cromatográfica sobre óxido de alumínio obteve-se fracção não cetónica e fracção cetónica. A fracção não cetónica, após recristalização de álcool-éter, apresentou $P. F. = 213-6^{\circ} C$ (V).

O $P. F.$ misto com 17 α -metil-5 α -androsta-3 β ,17 β -diol $P. F. = 215-8^{\circ} C$ não sofreu depressão.

A fracção cetónica (VI) cromatografada no papel no sistema éter de petróleo-benzeno (9:1)/formamida deu

uma mancha com R_F idêntico ao 17 α -metil-3 α -androsta-3-ona-17 β -ol.

Não foi possível obter um bom $P. F.$ da fracção cetónica, mesmo após várias recristalizações.

5 — Redução da metandrostenolona — O resíduo da redução de metandrostenolona cristalizou parcialmente, obtendo-se 14 mg de cristais com $P. F. = 190^{\circ}-5^{\circ} C$ com reacção positiva à 2,4-dinitrofenilidrazina (VII).

As águas-mães cromatografaram-se sobre 8 g de Al_2O_3 . As fracções eluídas com benzeno e benzeno-clorofórmio 20% davam reacção positiva de cetonas. As fracções eluídas com clorofórmio (reacção com dinitrofenilidrazina negativa) cristalizaram com $P. F. = 210-3^{\circ}C$ (VIII). O $P. F.$ misto com 17 α -metil-5 α -androsta-3 β ,17 β -diol não deu depressão.

A fracção cetónica cromatografada no papel no sistema éter de petróleo/formamida mostrou ser constituída por 2 substâncias, uma das quais apresentava dinitrofenilidrazona vermelha e R_F idêntico ao da 17 α -metiltestosterona. A outra substância, menos polar, apresenta dinitrofenilidrazona amarela, com R_F idêntico ao 17 α -metil-5 β -androsta-3-ona-17 β -ol.

6 — Redução do ácido 2-selenínico da metandrostenolona — A redução originou apenas substância não cetónica (IX) com $P. F. = 216-8^{\circ}C$.

O derivado acetilado cristalizou com $P. F. = 140-3^{\circ}C$ (IX-a). A oxidação crómica deu origem a substância com $P. F. = 185-9^{\circ}C$ (IX-b).

REDUÇÃO COM HIDRETO DE BORO E SÓDIO

A redução com hidreto de boro e sódio é efectuada dissolvendo o esteróide em metanol ou metanol-água (3:1), adicionando o hidreto, dissolvido no mesmo solvente, à solução do esteróide e deixando uma hora em repouso à temperatura de 0°. Evaporou-se a solução à secura, extraiu-se o resíduo com acetado de etilo quente, filtrou-se, evaporou-se a pressão reduzida e cristalizou-se de álcool-éter.

⁽¹⁾ A solução de revelação prepara-se dissolvendo 150 mg de 2,4-dinitrofenilidrazina em 22 ml de ácido clorídrico concentrado e perfazendo 100 ml com água destilada.

⁽²⁾ A substância em contacto com solução a 20% de ácido tricloroacético é aquecida alguns minutos sobre uma placa e apresenta coloração rósea.

Ao utilizar-se uma técnica para eliminar os vestígios de boro recorrendo à esterificação pela *D*-manite obtiveram-se artefactos.

7-a — Redução de testosterona— Dissolveram-se 500 mg de testosterona em 40 ml de metanol-água (3:1), a que se adicionou solução de 756 mg de hidreto de boro e sódio em 30 ml do mesmo solvente, deixando-se em repouso 1 hora. Após este tempo adicionaram-se 536 mg de hidreto de boro e sódio em 25 ml de solvente e ficou de novo em repouso durante 2 horas. A solução foi acidificada com ácido sulfúrico 2 *N* até *pH* 4 e extraiu-se com clorofórmio. A fase orgânica foi evaporada no vácuo, obtendo-se um resíduo de 633 mg, que se dissolveu em 100 ml de metanol e 100 ml de ácido sulfúrico 0,1 *N*, a que se adicionaram 2 g de *D*-manite e se submeteu a refluxo durante 30 minutos. Evaporou-se o metanol e extraiu-se com clorofórmio, obtendo-se (X) com as seguintes propriedades :

P. F. = 150-3°C $[\alpha]_D = -139^\circ$ (*c* = 1,0 em clorofórmio)
 $\lambda_{\text{máx}}$ = 228 m μ ; 235 m μ (*E* = 0,681 para solução a 1 % em células de 1 cm); 245 m μ (inflexão)

Benzoato de X — 200 mg de X dissolvem-se em 2 ml de piridina e 1,4 ml de cloreto de benzoílo, deixando-se em repouso 24 horas. Evapora-se à secura, retoma-se o resíduo com clorofórmio, que se extrai com carbonato de sódio 2 *N*, ácido clorídrico 2 *N*, água e se seca com sulfato de sódio. Filtra-se e evapora-se o solvente à secura, obtendo-se resíduo de 205 mg. Após cristalização obtém-se (X-a) de com *P. F.* = 160-71°C.

7-b — Dissolvem-se 1,5 g de testosterona em 60 ml de metanol, a que se adicionam 840 mg de hidreto de boro e sódio em 60 ml do mesmo solvente, deixando-se em repouso durante 1 hora.

Evapora-se a solução à secura e extrai-se com acetato de etilo a quente. Por arrefecimento precipitou-se uma pequena quantidade de substância *P. F.* = 260-4°C (XI). O resto da solução orgânica foi levado à secura, dando resíduo de 1,4 g, que se recristalizou do álcool-éter (XII) *P. F.* = 165-8° $[\alpha]_D^{20} = +48$ (*c* = 1,0 em álcool). Acetato de XII — 46 mg foram tratados com 0,5 ml de piridina seca e 0,5 ml de anidrido acético, conservando-se 12 horas à temperatura ambiente. Isolou-se como o benzoato de I e obtiveram-se cristais com *P. F.* = 118-20°C (XII-a).

8 — *Redução de metiltestosterona* — A redução da me-

tiltestosterona como em *7-b* originou (XIII) *P. F.* = 173-5°C.

Acetato de XIII — Obtiveram-se, como em *7-b*, cristais de acetona-água *P. F.* = 54-8°C XIII-a.

9 — *Redução da etisterona* — A redução como em *7-b* de 1 g de etisterona subministrou 1,09 g de XIV que cristalizou do álcool *P. F.* = 210-5°C.

Acetato — A acetilação de 100 mg da XIV, como em *7-b*, originou 97 mg de produto que cristalizou do éter (XIV-a) *P. F.* = 155-60°C $[\alpha]_D^{20} = -62 \pm 2^\circ$ (*c* = 1,00 em clorofórmio).

Benzoato — A benzoilação de 200 mg, como em *7-a*, originou um produto que não se conseguiu cristalizar.

10 — *Redução da metandrostenolona* — 200 mg de metandrostenolona dissolvidas em 10 ml de metanol foram tratadas com 156 mg de hidreto de boro e sódio, como em *7-b*. Isolaram-se 192 mg de produto com *P. F.* idêntico ao produto inicial. O *P. F.* misto não deu depressão.

11-a — *Redução do ácido 2-selenínico da metandrostenolona* — Dissolveram-se 500 mg de ácido selenínico em 20 ml de metanol e adicionou-se lentamente a esta uma solução contendo 280 mg de hidreto em 20 ml de metanol. A reacção é muito enérgica e o soluto adquire coloração amarela intensa. Evapora-se à secura e extrai-se o resíduo com acetona quente. Por arrefecimento obtêm-se 140 mg de cristais (XV) *P. F.* = 273-7°C $\lambda_{\text{máx}}$ = 245,5 m μ . $E_{1\text{cm}}^{1\%} = 0,243$ (álcool).

11-b — *Oxidação de XV* — 100 gm de XV dissolveram-se em 1,5 ml de ácido acético, a que se juntaram 0,25 ml de água oxigenada a 33 %.

Após 1/2 hora adicionou-se água destilada e cristalizou um produto com *P. F.* idêntico ao do ácido 2-selenínico. O *P. F.* misto não deu depressão.

11-c — *Redução do ácido 2-selenínico da metandrostenolona pela hidrazina* — A 1,03 g de ácido adicionam-se 178 mg de sulfato de hidrazina em 25 ml de água e deixam-se em contacto à temperatura ambiente durante 24 horas. O precipitado amarelo formado isolou-se por filtração e dissolveu-se no clorofórmio-álcool (2:1) e o soluto foi extraído com soda cáustica 2 *N*. A fase orgânica secou-se com sulfato de sódio, filtrou-se e evaporou-se à secura, obtendo-se 209 mg de resíduo. A substância cristalizou por adição de clorofórmio. *P. F.* = 267-72°C.

O *P. F.* misto com XV não deu depressão.

A cromatografia em papel no sistema benzeno/propileno glicol com revelação por fluorescência no ultravioleta mostrou também a identidade do produto de redução com XV.

12-a — *Microoxidação de XI* — 5 mg de XI foram submetidos à oxidação crômica como em 3-b. O resíduo de oxidação dá reacção positiva com 2,4-dinitrofenilidrazina e com o reagente de Zimmermann⁽¹⁾. Em cromatografia no papel no sistema o deslocamento é idêntico ao do androsta-4-eno-3, 17-diona

12-b — Hidrólise fracamente ácida de XI — 5 mg de XI dissolvem-se em 1 ml de metanol e 1 ml de ácido sulfúrico 0,1 N e submetidas a refluxo durante 1/2 hora. Após evaporação do metanol no vácuo, extrai-se com clorofórmio. O resíduo cristalizou de éter *P. F.* = 144-8°C. Em cromatografia em camada fina revelada com ácido tricloroacético o deslocamento é idêntico ao de androsta-3,5-dieno-17β-ol.

(¹) *Reagente de Zimmermann* — Prepara-se adicionando, no momento de utilização, volumes iguais de solução a 2% de *m*-dinitrobenzeno e hidróxido de potássio 2,5 N em metanol.

BIBLIOGRAFIA

1. Mozingo, R., *J. Am. Chem. Soc.*, **66**, 1859 (1944).
2. Dorfman, L., *Chem. Revs.*, **53**, 55 (1953).
3. Norymberski, J. K. e Woods, G. F., *J. Chem. Soc.*, 3426, (1955).
4. Blickenstoff, F., *J. Org. Chem.*, **26**, 5029 (1961).
5. Taub, D., Hoffsommer, R. D., Slates, H. L., Kuo, C. H. e Wendler, N. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4012 (1960).
6. Baran, J., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 1687 (1958).
7. Nascimento, J. M. e Venda, M. H., Trabalho não publicado.
8. Rheinboldt, H. e Giesbrecht, E., *Chem. Ber.*, **88**, 666 (1955).

SUMMARY

Reduction with NaH₄B and Ni-Raney catalyst of the functional groups C≡C, C=C, and C=O in some steroids was obtained. The resulting products depend upon the reductant as well as the type and position of the unsaturated group in the molecule. The 2-seleninic acid of 3-one-1,4-diennes is reduced with Ni-Raney giving the 3-ol without Se equivalent compound of the cis series. With NaH₄B the —SeO₂H group is reduced to the corresponding —SeOH group.

STUDY OF INTERFERENCES IN THE IODOMETRY OF TIN. ITS APPLICATION TO ORE ANALYSIS

III. INTERFERENCE OF TANTALUM AND NIOBIUM

RODRIGO A. GUEDES DE CARVALHO

Laboratórios Kudi — Porto — Portugal

The interference of tantalum and niobium when tin is determined by iodate titration after reduction by iron and aluminium has been studied. Slightly high results are obtained in the presence of high amounts of niobium and slightly low results in the presence of high amounts of tantalum. A balance of errors permits one to obtain fairly good results when Ta and Nb amounts are similar. A modified method for tin determination in ores containing Ta and Nb is proposed.

INTRODUCTION

This paper is the third of a series studying the interferences in the iodometry of tin in ore analysis. Former papers (1, 2) were devoted to tungsten and molybdenum interferences.

The only known published reference is the paper by VAN TONGEREN (3) in which the author states that it seems that niobium causes some interference on the iodometry of tin.

Three papers by SCHOELLER *et al.* (4, 5, 6) describe the method of separating tin from tantalum and niobium in ore analysis, but do not refer to the interference of tantalum and niobium on the tin determination.

1 — STUDY OF PURE SOLUTIONS OF TIN, TANTALUM AND NIOBIUM

This step has been omitted in this paper, since tantalum and niobium are sparingly soluble in strong acid medium as are the solutions used in the analysis of tin ores. So it seemed better to study directly the influence of tantalum and niobium on the analysis of tin ores.

2 — INFLUENCE OF Ta AND Nb IN THE TIN DETERMINATION IN ORES

REAGENTS

Niobium oxide (Fansteel Met. Corp.) (ca. 99.7 %).

Tantalum oxide (Fansteel Met. Corp.) (ca. 99.9 %).

All other reagents were analytical grade.

SOLUTIONS AND ORES USED

Iodate — iodide solution, ca. 0.15 N in KIO_3 (2).

Cassiterite A, containing 72.5 % of tin.

Cassiterite B, containing 11.3 % of tin.

Both ores had very few impurities, such as As, Sb, Cu, Bi, etc. (<0.1 %). Silica, iron oxide and tin oxide totalized ca. 99 %.

EXPERIMENTAL

In order to investigate the influence of Ta and Nb at three different levels combined with two levels of tin content, the following experiments were performed (table I).

PROCEDURE

Each sample of the mixed cassiterite and Ta and Nb oxides was fused with 4 g of Na_2O_2 in an iron crucible. After leaching the melt with 80 ml of water in a 250 ml beaker, the solution was acidified with 50 ml of HCl ($d = 1.19$) (at this moment some of the experiments exhibited white precipitates of tantalic and, or, niobic acids). Then 1.5 g of iron-powder was added to the solution, which was heated in a water-bath until the green colour of Fe (II) appeared, and then filtered into a 500 ml conical flask. The filter was washed 6 times with 10 % (v/v) HCl. A piece of aluminium wire of 1.5 g was introduced into the flask, which was stop-

pered with a rubber stopper containing an L-shaped siphon tube. During the reduction the end of the siphon had to be dipped into a saturated solution of NaHCO_3 . When the aluminium was completely dissolved the flask was opened and 50 ml of HCl and 0.5 g more of Al were added. The flask was stoppered, the contents were boiled until all had dissolved, then cooled and

A_{13} to A_{15} must be due to loss of tin solution adsorbed by the precipitate of tantalic acid. The high results of experiments A_3 and A_7 are perhaps due to a partial reduction of niobium during the reduction by aluminium.

In experiments A_4 , A_8 , A_{12} and A_{16} it is noted that the high results obtained decreased from 1.9 mg (A_4)

Table I
EXPERIMENTS

grams of Nb_2O_5 \ / \ grams of Ta_2O_5	0.5000 g of cassiterite A				0.5000 g of cassiterite B			
	0	0.0050	0.0500	0.2000	0	0.0050	0.0500	0.2000
0	A_1	A_5	A_9	A_{13}	B_1	B_5	B_9	B_{13}
0.0050	A_2	A_6	A_{10}	A_{14}	B_2	B_6	B_{10}	B_{14}
0.0500	A_3	A_7	A_{11}	A_{15}	B_3	B_7	B_{11}	B_{15}
0.2000	A_4	A_8	A_{12}	A_{16}	B_4	B_8	B_{12}	B_{16}

titrated with iodate-iodide solution, using starch as indicator.

RESULTS

All experiments were duplicated. The mean results are grouped in table II.

to 0 mg (A_{16}), probably due to a compensation of the partial reduction of niobium (yielding high results) and an adsorption of tin by tantalic acid (yielding low results).

The experiments with cassiterite B gave approximately the theoretical results, owing to the low content of tin present.

Table II
DIFFERENCES TO THE THEORETICAL TIN CONTENT
(expressed in mg)

grams of Nb_2O_5 \ / \ grams of Ta_2O_5	0.5000 g of cassiterite A				0.5000 g of cassiterite B			
	0	0.0050	0.0500	0.2000	0	0.0050	0.0500	0.2000
0	—	+0.4	—0.7	—0.3	—	—	—	—
0.0050	—	—	—0.7	—0.3	—	—	—	—
0.0500	+0.4	+0.7	—0.3	—0.3	—	—	+0.4	—
0.2000	+1.9	+1.1	+0.7	—	—	+0.8	+0.7	—

OBSERVATION

In several experiments (4, 8, 11, 12, 13, 14, 15 and 16) the solution showed a milky appearance, even a precipitate, due to the insolubility of tantalic and niobic acids. This precipitate increased with the increase of Ta and Nb present. In experiments high in Nb a pale blue colour was sometimes noted.

DISCUSSION

The low results obtained in experiments A_9 to A_{11} and

So it can be concluded that the presence of tantalum lowers tin results, and the presence of niobium increases tin results. When both are present exact results may be obtained by a compensation of errors.

3—METHOD FOR THE DETERMINATION OF TIN WHEN Ta AND Nb ARE PRESENT

A modification of the method described by SCHOELLER (6) was followed. Separation of Sn from Ta and Nb

was obtained saturating with H_2S a solution to which tartaric acid was added in order to maintain Ta and Nb complexed.

PROCEDURE

The mixture of oxides of tin, tantalum, niobium, and others, or the ore (0.5 to 1.0 g) is fused with $K_2S_2O_7$ (5 to 8 g) in a silica crucible. The cold melt is warmed with 25 ml of 20% tartaric acid solution and the contents rinsed into a 250 ml beaker with 80 ml warm water and acidified with 5 ml H_2SO_4 . By warming the beaker, all except SiO_2 and SnO_2 will be dissolved. If the residue is suspect, the solution is filtered, and the precipitate is washed, ignited and fused again in the same way.

The solution is filtered and the residue ($SiO_2 + SnO_2$) is reserved. The filtrate containing all other elements and some tin is warmed and saturated with H_2S until cold. The sulphide precipitate is collected, washed with hydrogen-sulphide water and acidulated with H_2SO_4

(1%). This precipitate and the reserved residue of SiO_2 and SnO_2 are ignited in an iron crucible and the residue is fused with 4 g of Na_2O_2 and the tin determination is performed as described in a former paper (2).

Table III summarizes the results of a series of 12 experiments conducted by the described method.

The general trend observed formerly, i. e., slightly high results in the presence of niobium, low results in the presence of tantalum and balanced results in the simultaneous presence of tantalum and niobium, is here noted. In all the experiments only one fusion was performed. Perhaps if a further purification by a second fusion of the first residue was carried out, better results would be obtained.

However, as in ore analysis tantalum and niobium are usually present in similar amounts, the proposed method gives good results. Only when abnormal amounts of tantalum and niobium are present, a double fusion of the residue must be carried out.

Table III

DETERMINATION OF TIN IN ORES CONTAINING TANTALUM AND NIOBIUM

Experiment	Cassiterite A (g)	Nb_2O_5 (g)	Ta_2O_5 (g)	KIO_3 consumed (ml) (1 ml = 0.0082 g Sn)	Tin determined (g)	Differences	
						(g)	(% in the ore)
1	0.5000	—	—	44.45	0.3645		
2	0.5000	—	—	44.40	0.3641		
3	0.5000	—	—	44.45	0.3645		
					Mean = 0.3644	—	—
4	0.5000	0.2000	—	44.50	0.3649		
5	0.5000	0.2000	—	44.60	0.3657		
6	0.5000	0.2000	—	44.50	0.3649		
					Mean = 0.3652	+ 0.0008	+ 0.16
7	0.5000	—	0.2000	44.30	0.3633		
8	0.5000	—	0.2000	44.30	0.3633		
9	0.5000	—	0.2000	44.30	0.3633		
					Mean = 0.3633	— 0.0011	— 0.22
10	0.5000	0.1500	0.1500	44.50	0.3649		
11	0.5000	0.1500	0.1500	44.45	0.3645		
12	0.5000	0.1500	0.1500	44.45	0.3645		
					Mean = 0.3646	— 0.0003	— 0.06

REFERENCES

- Carvalho, R. G. de, «O Doseamento de Estanho em Minérios de Volfrâmio» (Tese), Porto, 1952.
- Carvalho, R. G. de, *Anal. Chim. Acta*, **14**, 28 (1956).
- Van Tongeren, W., *Ing. in Ned.-Indië*, **7**, 51 (1941).
- Schoeller, W. R. and Powell, A. R., *Analyst*, **53**, 258 (1928).
- Schoeller, W. R. and Webb, H. W., *Analyst*, **56**, 795 (1931).
- Waterhouse, E. F. and Schoeller, W. R., *Analyst*, **57**, 284 (1932).

RESUMO

Estudou-se a interferência do Ta e do Nb quando se efectua o doseamento volumétrico do Sn por oxidação com solução de iodato após redução pelo Fe e Al metálicos. Obtêm-se resultados ligeiramente elevados na presença de grandes quantidades de Nb e resultados ligeiramente baixos na presença de grandes quantidades de Ta . Uma compensação de erros permite obter resultados bastante satisfatórios quando as quantidades de Ta e de Nb são semelhantes. Propõe-se uma modificação para o método de doseamento de Sn em minérios de Ta e Nb .

EQUIVALENT ATOMIC NUMBER OF COMPLEX TARGETS FOR SATURATION BACKSCATTERING OF ELECTRONS

M. F. LARANJEIRA

Centro de Estudos de Física Nuclear (I. A. C.)
Comissão de Estudos de Energia Nuclear — Lisboa

It is shown, by simple theoretical means, that the formula empirically proposed by J. Saldick and A. O. Allen is the most advisable one for the equivalent atomic number of a complex target, at least for relativistic energies of the incident electrons up to a few MeV.

R. H. Muller's formula may be regarded as a first approach, only suitable for targets not containing hydrogen.

1 — INTRODUCTION

When a beam of electrons impinges on a target, most of them penetrate to a greater or less extent into it, but some come out from the surface which has been bombarded.

Most of these «backscattered» electrons belong to the incident beam, having been turned to the surface after suffering elastic or inelastic collisions or both (primary electrons). Some are atomic electrons resulting from inelastic collisions with incident electrons, generally having much smaller energies (secondary electrons).

The intensity of backscattered electron beam increases with the increasing thickness of the target and then reaches its maximum value. The phenomenon is then known as saturation backscattering.

A general review of experimental data is given in a recent monograph (1) published by L. Danguy in 1962. Most observations, either with monoenergetic electron beams or with β particles, were obtained with solid targets of elements, showing that the intensity of the saturated backscattered beam increases with the atomic number of the target.

Complex targets have been little studied and only a few papers have been devoted to liquids and gases (1, 2, 3, 4, 5). Due to the lack of theory only empirical formulas have been proposed for the equivalent atomic number which should be attached to a complex target. The

formula most frequently used was first suggested by R. H. MÜLLER (6) (see equation 24 below). Another formula was used by J. SALDICK and A. O. ALLEN (7) (see equation 17) and also by W. P. JESS and J. SADAUSKIS (8). On the other hand, L. DANGUY (1) proposed, instead of an equivalent atomic number, the quantity R defined by

$$R^2 = \sum_i c_i \frac{Z_i(Z_i + 1)}{A_i} \quad (1)$$

where c_i , Z_i , and A_i represent, respectively, the weight fraction (concentration by weight), the atomic number and the atomic weight of the components of the target.

One of the aims of this paper is to show, by simple theoretical means, that the most advisable formula for the equivalent atomic number of a complex target is the one applied by J. SALDICK and A. O. ALLEN.

R. H. MÜLLER's formula may be regarded as a first approximation only.

2 — THEORETICAL

2.1 — GENERAL THEORY — In order to define an equivalent atomic number by theoretical means, we have tried to generalise, for complex targets, some existing theories of saturation backscattering of electrons. Only a few theoretical works have however been published and the important case of continuous β spectra was completely disregarded by the authors (1, 9, 10, 11, 12).

In this paper we follow the EVERHART theory (9) which has the advantage of a straightforward physical visualisation, giving rather successful agreement with experiments (9), in spite of the over simplified assumptions adopted by the author.

EVERHART'S theory was developed for monoenergetic, non-relativistic electron beams. We introduce in it only those generalisations which seem to be essential to take into account an eventual complexity of the target, and energy range of the bombarding electrons large enough to include most practical applications.

Physical formalism was reduced to a minimum compatible with our purposes.

The effect of secondary electrons is neglected, since they usually have much smaller energies.

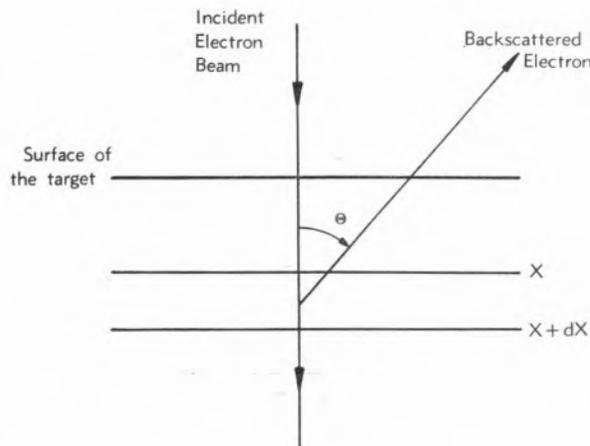


Fig. 1

Incident electrons of a monoenergetic beam are supposed to travel into the target suffering retardation by inelastic collisions with atomic electrons at an energy rate dE/dx , without deflection and, on the other hand, undergoing elastic collisions with atoms, so that some of them are scattered, therefore abandoning the incident beam. Only a single elastic collision is allowed for each electron along its path into the target.

Let:

N_i be the number of atoms of kind i per unit volume of the target, so that $N_i dx$ represents the superficial density of atoms i corresponding to the elementary thickness dx , between two parallel planes at depths x and $x + dx$ in the target (see fig. 1);

$I_i(\theta, E_x, Z_i)$ be the differential elastic scattering cross section per atom of atomic number Z_i , per unit solid angle in direction θ , for impinging electrons having an energy E_x , at depth x ;

n_0 be the flux of incident electrons on the surface of the target and n_x the flux, at x , of those electrons which have not been deflected from the

incident beam. Bearing in mind the mechanism assumed for energy loss, the flux n_x is monoenergetic.

The number of electrons, $\delta n(\theta, x)$, elastically scattered between x and $x + dx$, through an angle θ into an elementary solid angle $d\omega = 2\pi \sin \theta d\theta$, per unit surface per unit time, is given by

$$\delta n(\theta, x) = n_x \cdot \sum_i N_i dx \cdot I_i(\theta, E_x, Z_i) 2\pi \sin \theta d\theta \quad (2)$$

Expressing dx in energy loss and assuming BRAGG'S rule of addition of rate of energy loss in a complex target, we have

$$\frac{dE}{dx} = \sum_j \left(\frac{dE}{dx} \right)_j \quad (3)$$

where $(dE/dx)_j$ is the rate of energy loss for atoms of kind j ; therefore,

$$\delta n(\theta, x) = 2\pi n_x \frac{\sum_i N_i I_i(\theta, E_x, Z_i)}{\sum_j \left(\frac{dE}{dx} \right)_j} \sin \theta dE d\theta \quad (4)$$

Integration over the entire range of allowed elastic scattering, $\theta_{\min} - \theta_{\max}$, will give the differential number of electrons, $-dn_x$, lost by the incident beam between x and $x + dx$ in the target. Another integration between E_x and E_0 will give n_x as a function of the bombarding flux, n_0 , and the energy, E_x , of the remaining incident electrons at the depth x . The final result is, therefore,

$$n_x = n_0 F(E_x) \quad (5)$$

where

$$F(E_x) = \exp 2\pi \int_{E_x}^{E_0} \int_{\theta_{\min}}^{\theta_{\max}} G(\theta, E_x) \sin \theta dE d\theta \quad (6)$$

and

$$G(\theta, E_x) = \frac{\sum_i N_i I_i(\theta, E_x, Z_i)}{\sum_j \left(\frac{dE}{dx} \right)_j} \quad (7)$$

Introducing 5 into 2, the number of electrons scat-

tered from the impinging beam between x and $x+dx$, is thus given by

$$\delta n(\theta, x) = 2\pi F(E_x) G(\theta, E_x) \sin\theta d\theta dE \quad (8)$$

Only a part of these scattered electrons will reach the surface of the target, therefore contributing to saturation backscattering. Limits of integration must now be chosen in such a way that a backscattered electron reaches the surface within defined conditions of position, direction and energy in order to be detected by a measuring device.

We do not consider such problems in this paper, since they may not be essential concerning the definition of an equivalent atomic number, in which we are primarily interested. We fix our attention on the quantity $G(\theta, E_x)$, equation 7, through which backscattering depends on the characteristics of the target, namely the number densities, N_i , and the atomic numbers, Z_i , of the components.

2.2 — EQUIVALENT ATOMIC NUMBER FOR COMPLEX TARGETS—Now, we have to choose definite expressions for the differential elastic cross section, $I_i(\theta, E_x, Z_i)$, and for the rate of energy loss, $(dE/dx)_i$.

For relativistic electrons we use MOTT's scattering formula (13) which can be written as

$$I_i(\theta, E_x, Z_i) = \frac{e^4 Z_i^2}{4m^2 v^4} \cdot \frac{M_1 + M_2 Z_i}{\sin^4(\varphi/2)} \quad (9)$$

with

$$M_1 = (1 - \beta^2) [1 - \beta^2 \sin^2(\varphi/2)] \quad (10)$$

$$M_2 = \frac{\pi \beta (1 - \beta^2)}{137} \sin(\varphi/2) [1 - \sin(\varphi/2)] \quad (11)$$

where

e , m and v are the electron charge, rest mass and velocity, respectively;

$\beta = v/c$; c being the velocity of light;

φ is the scattering angle. Referring to fig. 1, we have $\varphi = \pi - \theta$.

For non-relativistic electrons, we make $\beta = 0$ in the preceding formulas, so that $M_1 = 1$ and $M_2 = 0$, there-

fore obtaining RUTHERFORD's scattering cross section. The above formula for elastic scattering neglects the shielding effect of the nuclear charge of the atom by the orbital electrons. This effect is mostly confined to small angles of scattering and low energies of the incident electrons. The influence of shielding effect will be discussed in § 4.

For the rate of energy loss we apply BETHE's formulas (14) which confine the retardation of the incident electrons in the target to inelastic collisions with orbital electrons. Therefore, the maximum energy of the electrons would be of the order of few MeV., since Bremsstrahlung is not considered.

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_i = -\frac{2\pi e^4}{mv^2} N_i Z_i [B_1 - B_2 \ln J_i] \quad (12)$$

For relativistic electrons ($E > 50$ keV.), we have (14):

$$\begin{aligned} B_1 = \ln \left[\frac{mv^2 E}{2(1 - \beta^2)} \right] - \\ - (2\sqrt{1 - \beta^2} - 1 + \beta^2) \ln 2 + \\ + 1 - \beta^2 + \frac{1}{8} (1 - \sqrt{1 - \beta^2})^2 \end{aligned} \quad (13)$$

and $B_2 = 2$.

For non-relativistic electrons, (13, 14) we have:

$$B_1 = \ln mv^2; \quad B_2 = 1$$

The quantity J_i , appearing in equation 12, is the average excitation energy of the atom, which according to BLOCH (14) is roughly proportional to the atomic number, Z_i , for energies of the incident electron substantially greater than the K -shell ionisation energy, E_k :

$$J_i \approx K Z_i \quad (15)$$

For energies smaller than E_k , there are some experimental and theoretical evidence (9) that the difference $B_1 - B_2 \ln J_i = \ln(mv^2/J_i)$ may roughly be taken as a constant.

Now, introducing equations 9 and 12 into 7, the quantity $G(\theta, E_x)$ can be written as follows:

$$G(\theta, E_x) = -\frac{\operatorname{cosec}^4(\varphi/2)}{8\pi m v^2} \cdot \bar{Z} \cdot \frac{M_1 + M_2 \bar{\eta}}{B_1 - B_2 \ln \bar{J}} \quad (16)$$

where

$$\bar{Z} = \frac{\sum_i N_i Z_i^2}{\sum_j N_j Z_j} \quad (17)$$

$$\bar{\eta} = \frac{\sum_i N_i Z_i^3}{\sum_j N_j Z_j^2} \quad (18)$$

and

$$\ln \bar{J} = \sum_i \ln J_i^{\varepsilon_i} \quad (19)$$

with

$$\varepsilon_i = \frac{N_i Z_i}{\sum_j N_j Z_j}$$

For energies of the scattered electron greater than the K -shell ionisation energies of the atoms of the target, BLOCH'S equation 15 can be introduced into 19, giving

$$\ln \bar{J} = \ln K + \ln \bar{\zeta} \quad (20)$$

where

$$\bar{\zeta} = Z_1^{\varepsilon_1} \cdot Z_2^{\varepsilon_2} \cdots Z_n^{\varepsilon_n} \quad (21)$$

For smaller energies, the difference $B_1 - B_2 \ln \bar{J}$ is a constant, independent of atomic numbers.

The changes of variables expressed by equations 17, 18 and 21 define three kinds of equivalent atomic numbers, \bar{Z} , $\bar{\eta}$ and $\bar{\zeta}$, respectively, which reduce to the atomic number, Z , for the simplest case of a target consisting of only one element.

It could be shown that, in general, $\bar{\eta} > \bar{Z} > \bar{\zeta}$ but, fortunately, the differences are small and, furthermore, the relative importance of these quantities in equation 16 is not the same. Indeed, M_2 is usually much smaller than M_1 and for RUTHERFORD scattering of non-relativistic electrons $M_2 = 0$.

On the other hand, $\bar{\zeta}$ appears in a logarithmic term and

only in the case of sufficiently great energies of the scattered electrons—roughly speaking, for energies greater than, say, 100 keV.

Hence, we may approximately identify $\bar{\eta}$ and $\bar{\zeta}$ with \bar{Z} in equation 16. Therefore, \bar{Z} , defined by equation 17, may be regarded as the equivalent atomic number of a complex target, for scattering of electrons.

In table I we give the values of \bar{Z} , $\bar{\eta}$ and $\bar{\zeta}$ for several chemical compounds.

When the target consists of a chemical compound with molecular formula $A_m B_n$, we can write the following equation, which is equivalent to equation 17:

$$\bar{Z} = \frac{mZ_A^2 + nZ_B^2}{mZ_A + nZ_B} \quad (22)$$

For a general complex target, we have:

$$\bar{Z} = \sum_i \alpha_i Z_i \quad (23)$$

with

$$\alpha_i = \frac{c_i Z_i / A_i}{\sum_j c_j Z_j / A_j}$$

where c_i , Z_i and A_i are the weight fraction (concentration by weight) atomic number and atomic weight, respectively, of the component of kind i .

Equation 17 for the equivalent atomic number, \bar{Z} , of a complex target, has been proposed empirically by J. SALDICK and A. O. ALLEN (7) for backscattering corrections of β particles to the yield of ferrous sulfate radiation dosimeter, and also applied by W. P. JESS and J. SADAUSKIS (8) for correction measurements by ionisation chambers.

3 — COMPARISON WITH R. H. MÜLLER'S FORMULA

As we have already pointed out in § 1, R. H. MÜLLER'S formula for the equivalent atomic number (6), namely

$$\bar{Z}_M = \sum_i c_i Z_i \quad (24)$$

has frequently been applied for complex targets.

This formula may be regarded only as a kind of approach to our value of \bar{Z} . Indeed, by using equations 23 and 24 and, since $\sum_i \alpha_i$ and $\sum_i c_i$ are both equal to unity, we have:

$$\bar{Z} = \sum_{i,j} c_j \alpha_i Z_i \quad ; \quad \bar{Z}_M = \sum_{i,j} \alpha_j c_i Z_i \quad (25)$$

so that,

$$\bar{Z}_M - \bar{Z} = \sum_{\substack{i,j \\ j \neq i}} (c_j \alpha_i Z_i - \alpha_j c_i Z_i) \quad (26)$$

Table I

EQUIVALENT ATOMIC NUMBERS

Compound	\bar{Z}_M (MÜLLER)	\bar{Z} (This work)	$\bar{\eta}$ (Eq. 18)	$\bar{\zeta}$ (Eq. 21)
$C_6 H_6$	5.61	5.29	5.86	4.65
$C_2 H_6 O$	6.04	5.46	6.69	4.34
$H_2 O$	7.22	6.60	7.79	5.28
$D_2 O$	6.60	6.60	7.79	5.28
$Na Cl$	14.64	14.64	15.23	14.32
$K Cl$	18.05	18.05	18.11	18.03
$H_2 Ca$	19.56	18.27	19.91	16.23
$Na Br$	29.64	29.26	32.84	26.54
$K Br$	29.74	29.35	31.36	28.46
$K I$	44.99	44.03	49.13	40.67
$Pb Cl_2$	65.43	62.95	76.85	51.71

Introducing the values of α_i and α_j , we finally obtain

$$\bar{Z}_M - \bar{Z} = \sum_{\substack{i,j \\ j > i}} \frac{c_i c_j}{(Z/A)} (Z_j - Z_i) \left(\frac{Z_i}{A_i} - \frac{Z_j}{A_j} \right) \quad (27)$$

where

$$\overline{(Z/A)} = \sum_i c_i Z_i / A_i$$

Equation 27 shows that the value of the equivalent atomic number according to R. H. MÜLLER, \bar{Z}_M , is equal to our value of \bar{Z} only in the case of a mixture of isotopes or when the ratios Z_i/A_i are equal for all the atoms of the target.

In general, the ratio Z_i/A_i decreases with increasing values of the atomic number. This ratio is about unity for hydrogen, 0.5 for deuterium and several light elements, and about 0.4 for lead ($Z = 82$).

Therefore, equation 27 shows that MÜLLER's value, \bar{Z}_M , is generally greater than our equivalent atomic number, \bar{Z} .

The difference between \bar{Z}_M and \bar{Z} will be more important when hydrogen is one of the components of the complex target, on account of its large value of Z/A .

Table II

VALUES OF Z AND Z/A

Element	Z	Z/A
H	1	0.992
D	1	0.496
C	6	0.496
O	8	0.500
Na	11	0.478
Cl	17	0.478
K	19	0.486
Ca	20	0.499
Br	35	0.438
I	35	0.418
Pb	82	0.396

A good example is that of light and heavy water: MÜLLER's values are, respectively, 7.22 and 6.60. Our values of \bar{Z} are equal to 6.60 in both cases, since our formula does not distinguish any isotope.

In table I we give the values of \bar{Z}_M and \bar{Z} for several chemical compounds, for comparison. Values of Z and Z/A for the constituent elements are presented in table II.

4—EVERHART'S THEORY

In his quantitative development of the theory (9) for monoenergetic, non-relativistic electron beams, EVERHART applied RUTHERFORD's scattering cross section and assum-

ed that the incident electrons lost energy according to THOMSON-WHIDDING's formula,

$$v_x^4 = v_0^4 - C\rho x \quad (28)$$

where C is TERRILL's constant, ρ the density of the target and x the path of the electron.

The THOMSON-WHIDDING formula is roughly supported by theory (9) only if the energy of the incident electron is lower than the K -shell ionisation energy and if we consider that the ratio Z/A is about the same for all elements. Therefore, hydrogen should be excluded from physical applications of that equation.

Assuming equation 28 to be valid for each component of a complex target, we have then,

$$\left(\frac{dE}{dx}\right)_j = -\frac{m^2 C}{8 N_A E_x} N_j A_j \quad (29)$$

where N_A is AVOGADRO's number.

Introducing 29 and RUTHERFORD's scattering formula in equation 7, we obtain

$$G(\theta, E_x) = -\frac{Qe^4}{2 m^2 C E_x} \operatorname{cosec}^4(\varphi/2) \quad (30)$$

where

$$Q = \frac{\sum_i N_i Z_i^2}{\sum_j N_j A_j} = \sum_i c_i Z_i^2 / A_i \quad (31)$$

Hence, according to EVERHART's treatment, we should apply for complex targets the quantity Q , instead of an equivalent atomic number. Q may be regarded as another kind of approach characterizing the behaviour of saturation backscattering, for targets not containing hydrogen, as well as MÜLLER's formula.

The quantity Q is similar to the empirical value R , equation 1 applied by L. DANGUY (1).

5 — DISCUSSION

The single elastic scattering theory given in § 2.1 is an oversimplified picture of saturation backscattering which is essentially a multiple scattering phenomenon. If the effect of multiple scattering were considered, not only

an angular but also an energy distribution might be assumed for the electrons in the target. This will be important for a better treatment of backscattering.

Concerning the definition of an equivalent atomic number, such additional complexity may not be essential. Indeed, in any case, a step by step process of single scattering is involved and, furthermore, the changes of variables by which the value of \bar{Z} has been obtained in § 2.2, still remain valid for a more elaborated theory.

Hence, our formula 17 for the equivalent atomic number, \bar{Z} , may be applied in general cases, either for monoenergetic electron beams or continuous spectra as β particles, providing that RUTHERFORD's and MOTT's elastic scattering cross sections and BETHE's formulas for the rate of energy loss may be applied for incident electrons, as well as for backscattered electrons which are measured.

Since BETHE's formula for relativistic electrons does not consider Bremsstrahlung, the upper limit for the energy of the incident electrons would be of the order of few MeV.

On the other hand, RUTHERFORD's and MOTT's scattering formulas neglect the shielding of the COULOMB field of the nucleus by the orbital electrons. This effect is mostly confined to small angles of scattering, φ ($\varphi = \pi - \theta$ in fig. 1), and to low energies of the electrons. The minimum energy of the electrons for which the shielding effect may be neglected, was roughly estimated by EVERHART (9) as

$$E = 13.7 Z^{1/3} \cotg(\varphi/2) \quad \text{eV.} \quad (32)$$

For a scattering angle of 20° this equation gives

$$E = 3.7 \text{ keV}$$

for argon ($Z = 18$) and

$$E = 27.7 \text{ keV}$$

for lead ($Z = 82$).

In short, we may say that the shielding effect is negligible for relativistic electrons ($E > 50$ keV).

For low energies of the electrons, the «effective» atomic number of the scatter is decreased by shielding. According to BORN's approximation (13,14) we should have in equation 9 instead of Z_i^2 , a quantity $[Z_i - F_i(K)]^2$, where $F_i(K)$ is the atomic form factor which tends to

the atomic number, Z_i , for very small scattering angles, preventing the cross section from becoming infinite.

Therefore, for low energies of the electrons (say, for non-relativistic incident electrons) our value of \bar{Z} , as given by equation 17, corresponds to an overestimation of the «effective» atomic number of the target, since it should then take the form

$$\frac{\sum_i N_i [Z_i - \overline{F_i(K)}]^2}{\sum_i N_i Z_i} \quad (33)$$

where the averaged value $\overline{F_i(K)}$ increases with increasing Z_i , for given values of the scattering angle and the energy of the electrons.

As a final observation, we may again point out here that the equivalent atomic number, \bar{Z} , has been preferred to the values $\bar{\eta}$ and $\bar{\zeta}$, equations 18 and 21, respectively, which are less dominant in the theory developed.

The atomic number, \bar{Z} , is a satisfactory approximation at least in the relativistic energy range up to few MeV, but the unknown «effective» atomic number of a target will probably be in between \bar{Z} and $\bar{\zeta}$.

REFERENCES

1. Danguy, L., «Contribution à l'Étude de la Rérodiffusion β », Monographie n.º 10, Institut Interuniversitaire des Sciences Nucléaires, Bruxelles, 1962.
2. Müller, R. H., *Anal. Chem.*, **29**, 969 (1957).
3. Müller, D. C., *Anal. Chem.*, **29**, 975 (1957).
4. Danguy, L. and Quivy, R., *J. Phys. Radium*, **17**, 320 (1956).
5. Danguy, L., *Intern. J. Appl. Radiation Isotopes*, **2**, 90 (1957).
6. Müller, R. H., *Phys. Rev.*, **93**, 891 (1954).
7. Saldick, J. and Allen, A. O., *J. Chem. Phys.*, **22**, 438 (1954). Saldick, J. and Allen, A. O., *J. Chem. Phys.*, **22**, 1777 (1954).
8. Jess, W. P. and Sadauskis, J., *Radiation Research*, **7**, 167 (1957).
9. Everhart, T. E., *J. Appl. Phys.*, **31**, 1483 (1960).
10. Archard, G. D., *J. Appl. Phys.*, **32**, 1505 (1961).
11. Bothe, W., *Z. Naturforsch.*, **4a**, 542 (1949).
12. Bothe, W., *Ann. Physik*, **6**, 44 (1949).
13. Mott, W. F. and Massey, H. S. W., «The Theory of Atomic Collisions», University Press, Oxford, 1952.
14. Segré, E., «Experimental Nuclear Physics», vol. I, John Wiley & Sons, Inc., New York, 1953.

RESUMO

Demonstra-se que a fórmula empírica proposta por J. Saldik e A. O. Allen para o número atómico equivalente dum difusor complexo é a que melhor se coaduna com um tratamento teórico do problema de retrodifusão de electrões, pelo menos na gama de energias relativistas até o limite máximo de alguns MeV. A fórmula de R. H. Müller pode ser considerada como uma aproximação, aplicável, em princípio, a difusores não contendo hidrogénio.

DOSAGEM ESPECTROFOTOMÉTRICA DE MICROQUANTIDADES DE GERMÂNIO

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
J. GONÇALVES CALADO
M. LEGRAND DE MOURA

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa

Propõe-se um novo método para determinação espectrofotométrica de microquantidades de germânio, baseado na formação de um complexo corado com a hemateína. Este complexo forma-se nas proporções 1:2 e possui um máximo de absorvância a $\lambda = 580$ m μ . A sensibilidade óptima verifica-se a pH = 4,0 e em condições de trabalho devidamente seleccionadas podem dosear-se 0,025 a 1,5 p. p. m. de germânio.

1 — INTRODUÇÃO

1,1 — IMPORTÂNCIA ACTUAL DO GERMÂNIO

Embora descoberto por WINKLER já em 1886, o germânio permaneceu quase desconhecido durante perto de 50 anos. Data de 1925 a primeira aplicação prática deste metal, na forma do seu óxido GeO_2 , como substituto da sílica em vidros especiais; hoje produzem-se comercialmente alguns destes vidros, que, devido ao seu elevado índice de refração, são principalmente utilizados no fabrico de lentes para objectivas tipo grande angular. Por outro lado, os vidros de germanato de magnésio são mais transparentes na zona do infravermelho do que os vidros de sílica, o que os torna particularmente adequados em espectroscopia.

No entanto, as grandes aplicações industriais do germânio situam-se hoje em dia noutro campo: o da Física do Estado Sólido, como semiconductor, nos transistores e noutros dispositivos da electrónica moderna. Esta utilização, só por si, justificaria a importância excepcional deste elemento; há, porém, outras aplicações possíveis que poderão vir a disputar a primazia às anteriores. Referimo-nos à utilização do germânio em ligas especiais com cobre, ouro, ferro, níquel e crómio, ao uso do óxido GeO_2 associado aos óxidos de titânio e zircónio no campo dos materiais refractários e ao extraordinário

desenvolvimento da química dos compostos organo-germânicos, parecendo particularmente promissora a produção de polímeros, análogos das silicionas e compostos diversos com propriedades terapêuticas (1).

1,2 — FONTES DE GERMÂNIO

Embora se encontre bastante disperso na Natureza — geralmente associado ao zinco, cobre, prata, arsénio e chumbo —, o germânio não deve ser considerado um elemento raro. É, pelo menos, tão abundante como o berílio e o arsénio e, sem dúvida, mais abundante que o boro, o cádmio e o antimónio. Aparece naturalmente no estado de tiogermanato acompanhando os sulfuretos dos elementos acima indicados; encontra-se também nos carvões, nas respectivas cinzas e nas poeiras volantes das centrais térmicas, em percentagens que justificam por vezes uma extracção económica em escala industrial.

É curioso notar que os carvões com poucas cinzas parecem apresentar teores mais elevados de germânio do que os carvões com muitas cinzas e que, portanto, este elemento se encontra de preferência associado aos constituintes orgânicos daquelas substâncias (2).

Na realidade, sabe-se já que cabe ao germânio um papel importante no metabolismo vegetal, papel esse que se está procurando explorar, com resultados que certamente irão aumentar o número das aplicações deste invulgar elemento.

1,3 — MÉTODOS ANALÍTICOS CORRENTES

O germânio pode separar-se facilmente de misturas

complexas com outros elementos por destilação do seu tetracloreto, $GeCl_4$, que é volátil.

A destilação faz-se em meio de ácido clorídrico concentrado mantendo a temperatura abaixo de 115°C ; nestas condições poucos elementos o acompanham, sendo a principal interferência o arsénio, (na forma de $AsCl_3$). Pode mesmo evitar-se a destilação deste elemento assegurando a sua oxidação ao estado pentavalente por meio de uma corrente de cloro, uma vez que o pentacloreto de arsénio já não é volátil.

Para a dosagem subsequente do germânio no destilado existem diversos métodos analíticos, com zonas de aplicação determinadas em geral pelas quantidades a dosar (3). Os métodos gravimétricos, que acabam quase sempre pela pesagem no estado de GeO_2 , são pouco utilizados porque apresentam vários inconvenientes, tais como precipitação incompleta, composição variável dos precipitados e numerosas interferências. Foram propostos alguns métodos volumétricos, quer por idometria quer por neutrimetria (titulação do complexo

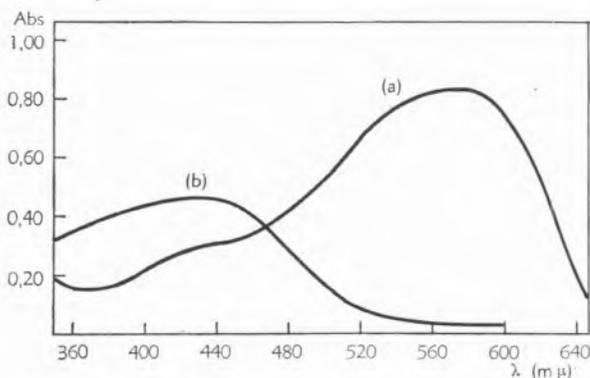


Fig. 1. (a) Espectro de absorção do complexo germânio-hemateína. Concentração de germânio $2,28 \times 10^{-5} M$; concentração de hemateína $4,56 \times 10^{-5} M$. (b) Espectro de absorção da hemateína. Concentração $4,56 \times 10^{-5} M$.

germânio-manitol, que se comporta como ácido relativamente forte), mas qualquer destes só é aplicável a quantidades apreciáveis do elemento.

Sob o nosso ponto de vista, tem especial interesse a determinação de microquantidades de germânio, com vista à aplicação ao caso das cinzas de carvões portugueses e às poeiras volantes das centrais termoeléctricas: Para este fim serão mais adequados os métodos colorimétricos e os espectrográficos, devido à sua elevada

sensibilidade. Os mais práticos são, evidentemente, os colorimétricos, que exigem aparelhagem mais simples, e, destes, os mais utilizados têm sido os que se baseiam na formação do complexo germano-molibdico (amarelo) ou na sua redução a «azul-de-molibdénio»; todavia, as reacções de formação destas espécies exigem um tratamento moroso da amostra e sofrem a interferência de alguns aniões, como o fosfato, o arsenato e, principalmente, a sílica. O reagente de escolha actual tem sido a fenilfluorona, que forma um complexo rosa com o germânio; no entanto, a série de aperfeiçoamentos consecutivamente introduzidos no método dão bem conta das suas limitações e dificuldades de aplicação.

Em 1951 H. NEWCOMBE e col. (4) propuseram um método colorimétrico baseado na formação de um complexo cor de púrpura entre o germânio e a hematoxilina oxidada. Ora, como a hemateína (HMT) é um dos possíveis produtos de oxidação da hematoxilina, resolvemos proceder ao estudo da reacção entre o germânio e aquela substância utilizando métodos mais precisos e condições de trabalho mais adequadas que as dos autores acima designados; fomos assim conduzidos ao estabelecimento de um novo método espectrofotométrico de grande sensibilidade.

2 — A REACÇÃO ENTRE O GERMÂNIO E A HEMATEÍNA

A escolha criteriosa de um complexante para o germânio capaz de servir de base a um processo colorimétrico deve atender, entre outros, a dois factores: (i) o ligante deve ser um composto poli-hidroxiílico contendo grupos —OH em posição *cis*, capazes de formar um anel de quelacção com o germânio por eliminação de H_2O ; (ii) o ligante deve possuir já de si a estrutura responsável pela formação de complexos corados.

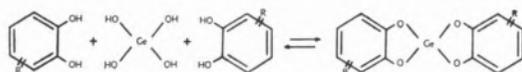
A hemateína satisfaz a estas condições e, na verdade, forma com o germânio um complexo cor de púrpura cuja curva de absorção é apresentada na fig. 1 — curva (a) O máximo de absorção situa-se a $\lambda = 580 m\mu$, comprimento de onda a que serão feitas todas as leituras, tanto mais que em condições de meio devidamente seleccionadas o ligante, curva (b), não absorve nesta zona.

O complexo forma-se nas proporções de 1:2 (germânio: hemateína), conforme se evidencia pelo estabelecimento das curvas de HARVEY e MANNING (5) e pelo método das variações contínuas de JOB (6) (figs. 2 e 3).

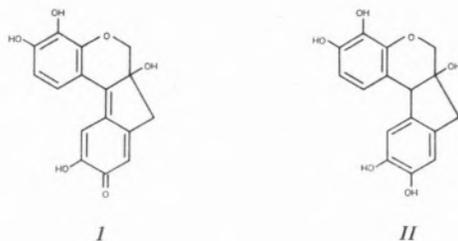
A reacção não é quantitativa (complexo pouco estável), como se depreende das curvas das figuras anteriores; aliás, o máximo residual para $\lambda = 440 \text{ m}\mu$ no espectro de absorção do complexo, correspondente ao ligante livre, é já uma indicação do mesmo facto.

As proporções de formação do complexo são o que seria de esperar da estrutura do germânio em solução aquosa — ácido germânico H_4GeO_4 parcialmente dissociado.

A reacção de complexação dar-se-á segundo o esquema:



R corresponde, evidentemente, ao resto da molécula da hemateína, cuja fórmula é a seguinte (i):



A hematoxilina (ii) deverá formar complexos do mesmo tipo, mas não corados, uma vez que este ligante não tem a estrutura adequada para tal.

3 — ESTUDO DO MÉTODO ANALÍTICO

3,1 — PARTE EXPERIMENTAL

3,1,1. — Reagentes

- i) solução base de GeO_2 0,001 M. Utilizou-se o produto p. p. a. Fluka.
- ii) solução de hemateína ~ 0,001 M em etanol. Utilizou-se o produto técnico Fluka, tendo-se determinado a sua pureza por titulação potenciométrica com uma solução aferida de $NaOH$.
- iii) solução de ftalato ácido de potássio 0,5 M. Produto p. p. a. Baker & Adamson.
- iv) solução saturada de cloreto de potássio. Produto p. p. a. Merck.
- v) solução 1% de gelatina em água a que se adicionou um cristal de timol para preservação.

3,1,2 — Aparelhos

Os espectros de absorção foram obtidos com o espectrofotómetro registador Bausch & Lomb «Spectronic 505» utilizando células de corex de 1 cm.

As medidas de absorvância foram feitas no espectrofotómetro Beckman modelo B, na sensibilidade 3, usando também células de corex de 1 cm. Para as medidas de pH foi utilizado um aparelho Metrohm modelo E 150 A.

3,2 — ESTUDO DA INFLUÊNCIA DAS DIVERSAS VARIÁVEIS

3,2,1 — Tempo

O equilíbrio na formação do complexo não se estabelece instantaneamente, sendo atingido com maior lentidão se se efectua a diluição final logo após a mistura dos

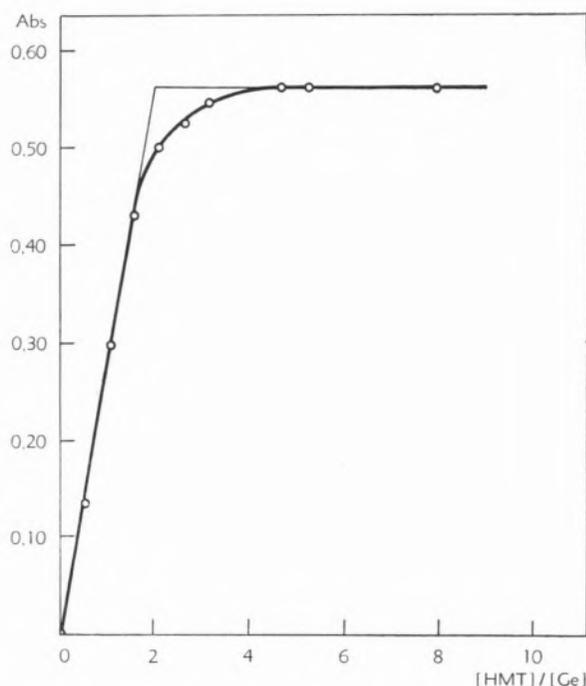


Fig. 2. — Curva de HARVEY e MANNING para a reacção entre o germânio e a hemateína.

reagentes. Tomando para origem dos tempos o instante em que estes se misturam e utilizando a técnica que adiante se descreve para vários tempos de repouso, obteve-se a curva que se apresenta na fig. 4.

Conclui-se que o equilíbrio se estabelece ao fim de 30

minutos, permanecendo depois a cor estável durante várias horas.

3,2,2 — pH

A reacção de formação do complexo $Ge(HMT)_2$ é bastante sensível ao pH, como se evidencia na fig. 5.

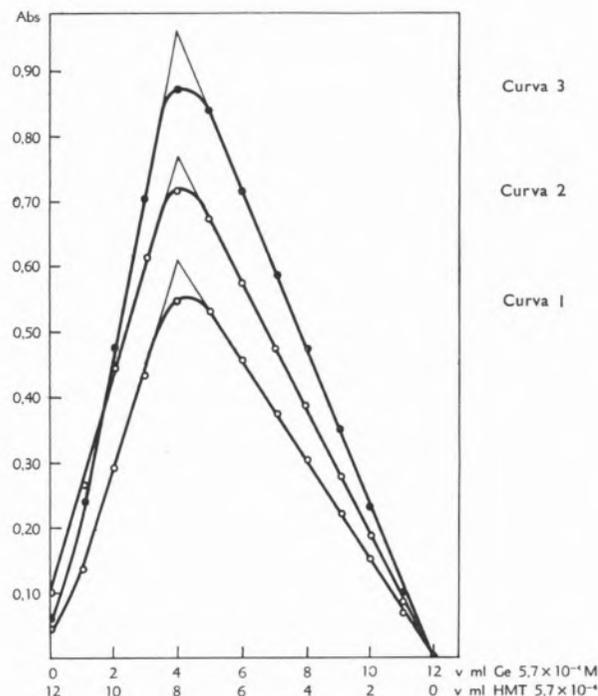


Fig. 3 — Método das variações contínuas de JOB. Curva 1, $\lambda = 630 \text{ m}\mu$; curva 2, $\lambda = 530 \text{ m}\mu$; curva 3, $\lambda = 580 \text{ m}\mu$.

O acertamento do pH das soluções foi conseguido utilizando soda cáustica e ácido sulfúrico de vários títulos. A sensibilidade máxima verifica-se para $\text{pH} \sim 4$, convindo pois tamponizar as misturas a este valor. Consegue-se o resultado desejado tornando as soluções 0,05 molares em ftalato ácido de potássio, que não interfere com a formação do complexo.

3,2,3 — Efeito salino

Dado que o método de separação usual do germânio implica a obtenção do elemento em meio ácido concentrado que terá de se neutralizar originando soluções fortemente salinas, convém estudar a influência da quantidade de sais presentes na formação do complexo germânio-hemateína.

Realizaram-se diversos ensaios tomando como base uma solução de cloreto de potássio saturada ($\sim 30\%$), da qual se fizeram diluições sucessivas. O primeiro efeito que se notou foi que o aumento de salinidade provocava a precipitação do complexo; para evitar este inconveniente adicionou-se uma solução estabilizante de gelatina a 1%.

A técnica finalmente utilizada foi a seguinte: a 1 ml da solução 0,001 M de germânio adicionou-se 1 ml das soluções de cloreto de potássio com concentrações variáveis, 5 ml de solução aquosa de gelatina a 1% e 5 ml da solução 0,001 M de hemateína. Deixou-se repousar a mistura durante 1 hora, após o que se adicionaram 10 ml de ftalato ácido de potássio 0,5 M e se diluiu a um volume final de 100 ml.

Reproduzimos com este modo de proceder as condições práticas usuais, em que o destilado contendo germânio em meio fortemente clorídrico é neutralizado e diluído a um volume fixo, do qual se retira uma parte alíquota para dosagem (em geral 1 ml). Nos ensaios realizados tudo se passa como se a solução de germânio tivesse uma concentração salina variável entre 1,5 e 150 g/l.

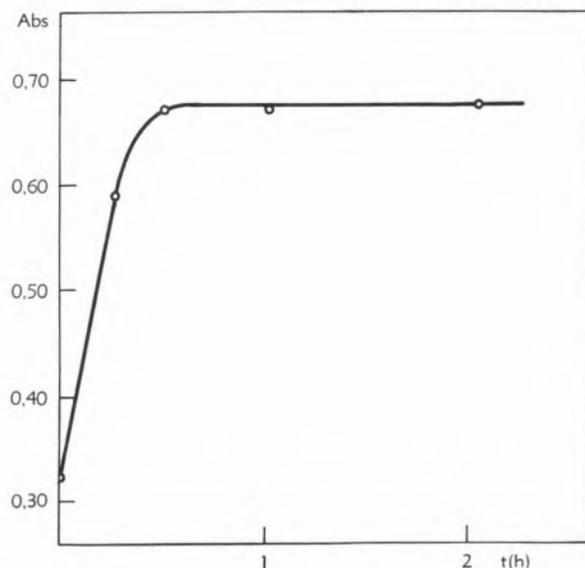


Fig. 4 — Influência do tempo de repouso da mistura reaccional na formação do complexo. $[Ge] = 1,45 \text{ }\mu\text{g/ml}$.

Verificou-se que a absorvância de soluções era a mesma em todos os casos, com desvios de $\pm 0,005$ unidades, e que esta se mantinha durante pelo menos 24 horas. Parece, portanto, não haver dúvidas de que a gelatina estabiliza perfeitamente a solução e que a salinidade

desta não tem influência apreciável na formação do complexo.

3,2,4 — Temperatura

Verificou-se que a absorvância se mantinha sensivelmente constante na zona de temperaturas normais de trabalho, isto é, entre 15 a 30°C.

3,2,5 — Quantidade do reagente

Não é necessário repetir este ensaio, uma vez que a

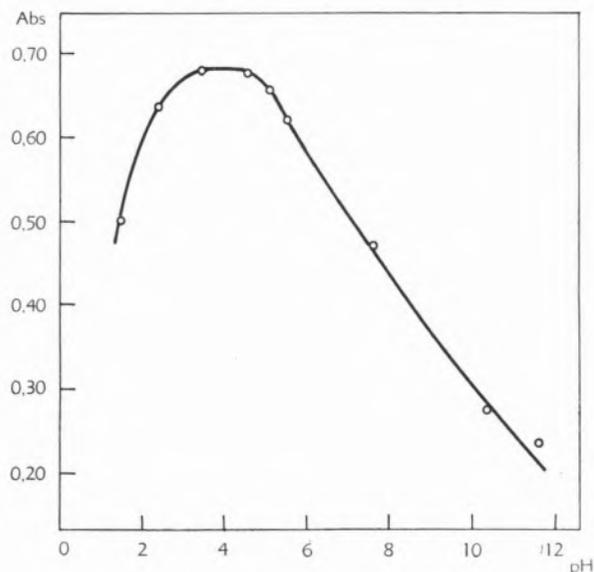


Fig. 5 — Influência do pH do meio na formação do complexo germânio-hemateína [Ge] = 1,45 µg/ml.

curva de HARVEY e MANNING (fig. 2) dá as indicações necessárias: deve usar-se no mínimo a proporção 4:1 de hemateína em relação ao germânio, não havendo qualquer vantagem em aumentá-la.

3,2,6 — Quantidade de germânio — verificação da lei de Beer

Usando a técnica especificada em 3, 2, 8, preparou-se uma série de soluções contendo de 0 a 1,5 µg Ge/ml. Os resultados obtidos apresentam-se no quadro I.

A absorvância destas soluções segue a lei de BEER como se pode verificar na fig. 6.

Deve notar-se que variações de absorvância de 0,010 unidades correspondem a cerca de 0,025 µg Ge/ml, limite prático de sensibilidade do presente método utilizando a aparelhagem indicada.

3,2,7 — Interferências

Para estudar o efeito da presença de alguns cátions estranhos fizeram-se vários ensaios, adicionando 0,5 ml de soluções 0,01 M do ião a investigar a uma solução contendo 53 µg Ge. A técnica utilizada foi a descrita em 3, 2, 8.

Os elementos considerados foram: o arsénio (III), o antimónio (III), o estanho (II), o chumbo (II), e o bismuto (III).

Verificou-se que interferem no método o estanho, o antimónio e, principalmente, o bismuto. Pelo contrário, nem o arsénio nem o chumbo interferem, mesmo que se encontrem em quantidades 40 ou 50 vezes superiores às do germânio.

Este facto tem grande importância prática e confere ao método especial interesse, visto que, como já foi acentuado, o germânio pode separar-se da maioria dos elementos por destilação do seu tetracloreto, no que é acompanhado principalmente pelo arsénio (III) na forma do seu tricloreto.

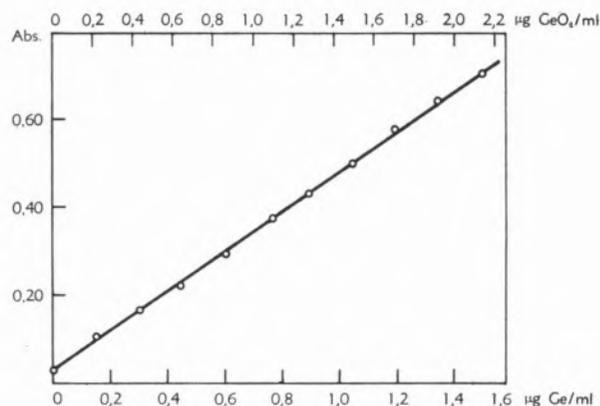


Fig. 6 — Variação da absorvância com a concentração de germânio ou óxido de germânio na solução.

Procurou-se também eliminar as interferências por outros métodos, evitando assim a destilação, sempre morosa e delicada. O que deu melhores resultados foi a passagem da solução contendo o germânio e cátions interferentes por uma coluna de resina catiónica Dowex — 50 W-X 8 na forma hidrogeniônica; o antimónio e o estanho ficam retidos e o germânio passa integralmente no efluente. Infelizmente o bismuto não é totalmente permutado ou adsorvido pela resina, o que

invalida o processo de separação quando este metal estiver presente. Variações do meio e do respectivo pH não deram melhores resultados e a precipitação prévia do bismuto com soda cáustica também não resolve o problema, pois o germânio é adsorvido pelos precipitados dos hidróxidos, não sendo possível uma separação quantitativa.

De um modo geral, e sobretudo em presença de bismuto, é, portanto, preferível a separação do germânio por destilação em meio clorídrico concentrado (7) e a dosagem do elemento no destilado; como o arsénio (III) não interfere no método que ora se propõe, não é necessário tomar a precaução de trabalhar em atmosfera

iv) deixar repousar durante cerca de uma hora.

v) juntar 5 ml de uma solução de ftalato ácido de potássio 0,5 M.

vi) diluir a 50 ml.

vii) ler a absorvância para $\lambda = 580 \text{ m}\mu$.

viii) calcular o teor da amostra em germânio ou óxido de germânio a partir da curva-padrão traçada previamente com a mesma técnica.

4. — CONCLUSÕES. COMPARAÇÃO COM OUTROS MÉTODOS COLORIMÉTRICOS

Tem interesse comparar o método estabelecido com os métodos colorimétricos usuais para o germânio,

Quadro 1

RESULTADOS OBTIDOS

Ref. ^a	GeO ₂ 0,001 M (ml)	H ₂ O (ml)	Gelatina 1% (ml)	Hemateína ~ 0,001 M (ml)	Ftalato ácido de potássio 0,5 M (ml)	Absorvância $\lambda = 580 \text{ m}\mu$
0	0	1,0	5,0	5,0	5,0	0,045
1	0,1	0,9	5,0	5,0	5,0	0,095
2	0,2	0,8	5,0	5,0	5,0	0,155
3	0,3	0,7	5,0	5,0	5,0	0,220
4	0,4	0,6	5,0	5,0	5,0	0,285
5	0,5	0,5	5,0	5,0	5,0	0,360
6	0,6	0,4	5,0	5,0	5,0	0,430
7	0,7	0,3	5,0	5,0	5,0	0,500
8	0,8	0,2	5,0	5,0	5,0	0,570
9	0,9	0,1	5,0	5,0	5,0	0,640
10	1,0	0	5,0	5,0	5,0	0,700

Volume final das soluções — 50 ml

oxidante de cloro, o que simplifica bastante as operações.

3,2,8 — Técnica analítica

Com base nos resultados anteriores estabeleceu-se a seguinte norma para a determinação de microquantidades de germânio:

- i) tomar um volume da solução a analisar contendo de 1 a 100 μg de germânio.
- ii) adicionar 5 ml de uma solução recente de gelatina a 1%.
- iii) adicionar 5 ml de uma solução de hemateína ~ 0,001 M

em especial com o método em que se utiliza como reagente a hematoxilina oxidada. Prepararam-se para tal soluções desta substância segundo a técnica indicada pelos autores do método (4) e obtiveram-se com elas curvas de absorção do complexo hematoxilina oxidada-germânio. As curvas são idênticas às do complexo formado com a hemateína, apresentando um máximo para $\lambda = 580 \mu$; para o ligante isolado obtém-se $\lambda_{\text{máx}} = 440 \mu$. Parece, pois, que se trata do mesmo complexo nos dois casos, não havendo necessidade de recorrer à hematoxilina oxidada, com o que se simplificam as operações de preparação e se limitam as variáveis operacionais. Além disto, verificou-se que a oxidação da hematoxilina não é total e a sensibilidade

do método torna-se bastante menor do que quando se utiliza como reagente a hemateína pura.

Os restantes métodos colorimétricos de dosagem do germânio não são, em geral, tão sensíveis e possuem numerosas interferências que se tem procurado eliminar, quer por destilação quer por extracção com tetracloreto de carbono em meio clorídrico 9-10 M. Assim, por exemplo, o método do ácido germanomolibdico permite dosear 1 a 30 ppm de germânio, sendo pouco sensível na zona das microquantidades; com a fenil-fluorona ou a redução a azul-de-molibdénio o limite inferior é também cerca de 1 ppm, estendendo-se até 4-10 ppm. Apenas o método em que se utiliza como reagente o ácido quercetina-6'-sulfónico (8) parece permitir dosear quantidades de germânio entre 0,13 e 1,06 ppm; assim mesmo não se atingem os limites que o novo método ora proposto torna acessíveis.

Em futuro artigo serão publicadas algumas aplicações analíticas do presente método.

AGRADECIMENTO

Os autores agradecem ao Ex.^{mo} Sr. Prof. HERCULANO DE CARVALHO a sugestão do tema de trabalho e o interesse tomado pela sua realização.

BIBLIOGRAFIA

1. Rochow, E. G., *Ind. Eng. Chem., Intern. Ed.*, **55**, 32 (1963).
2. Corey, R. C., Meyers, J. W., Schwartz, C. M., Gibson, F. H. e Colbassani, P. J., *Bur. Mines Bull.*, **575** (1959).
3. Krause, H. H. e Johnson, O. H., *Anal. Chem.*, **25**, 134 (1953).
4. Newcombe, H., McBryde, W. A. E., Bartlett, J. e Beamish, F. E., *Anal. Chem.*, **23**, 1023 (1951).
5. Harvey, A. E. e Manning, D. L., *J. Am. Chem. Soc.*, **72**, 4488 (1950).
6. Job, P., *Ann. Chim. (Paris)*, **9**, 113 (1928).
7. Frederick, W. J., White, J. A. e Biber, H. E., *Anal. Chem.*, **26**, 1328 (1954).
8. Takuji Kanno, *Nippon Kagaku Zassi*, **79**, 306 (1958).

SUMMARY

Germanium forms with hematein a 1:2 red-purple complex which absorbs at $\lambda_{max} = 580 m\mu$. The highest sensitivity is found at $pH = 4,0$ and Beer's law is followed in the range of concentration 0,025 to 1,5 p. p. m. of the element.

CINÉTICA DA CONDUTIBILIDADE IÓNICA NO NITROBENZENO

F. BARREIRA

Centro de Estudos de Física Nuclear, (I. A. C.) *
Comissão de Estudos de Energia Nuclear — Lisboa

Revêem-se, em forma crítica, os modelos que têm sido apresentados para descrever a condutibilidade equivalente limite, adoptando-se o modelo derivado da teoria cinética. A parte experimental corresponde à determinação dos coeficientes de temperatura e pressão da condutibilidade equivalente de soluções de sais de tetralquilamónio em nitrobenzeno. Com estes coeficientes calculam-se vários parâmetros termodinâmicos que se comparam com a teoria.

1 — INTRODUÇÃO

Entre as propriedades das soluções electrolíticas, a condutibilidade tem figurado sempre como uma das de maior importância no que respeita ao fornecimento de dados tendentes ao estabelecimento de um modelo que descreva, de forma satisfatória, o comportamento dessas soluções. Foi a existência da condutibilidade electrolítica que conduziu ARRHENIUS à teoria iónica das soluções.

A enorme precisão com que a condutibilidade pode ser determinada experimentalmente é outro argumento a favor da sua utilização como propriedade de interesse fundamental para o estudo das soluções electrolíticas.

São muito numerosos os trabalhos que têm sido publicados sobre o estudo da condutibilidade dos electrólitos. Uns contêm um numeroso reportório de dados experimentais, outros ocupam-se, por seu lado, da interpretação teórica.

A teoria de DEBYE HÜCKEL ONSAGER, tratando do problema da interacção dos iões em solução, forneceu uma previsão teórica da variação da condutibilidade equivalente com a concentração, que é válida, pelo menos, em soluções diluídas. As modificações posteriores que lhe foram introduzidas não são mais que ajustamentos tendentes a conduzir a uma melhor concordância com os resultados experimentais.

Com recurso à teoria original ou às suas modificações subsequentes, podem extrapolar-se os valores da condutibilidade equivalente, obtidos com soluções diluídas, para o caso ideal da diluição infinita, em que se supõe que um ião está situado num contínuo, constituído pelo solvente, não se manifestando, portanto, quaisquer acções de carácter interiónico.

O conhecimento dos números de transporte, de acordo com a hipótese de KOHLRAUSCH da independência da migração iónica, permite separar em duas parcelas aditivas a condutibilidade equivalente, correspondendo uma ao transporte de cargas pelos aniões e a outra ao transporte pelos catiões.

Comparado com o desenvolvimento que tomaram as teorias que tratam do efeito interiónico e com o número de trabalhos experimentais realizados com o objectivo de as verificar, é muito reduzida a atenção que, até à data, foi dedicada à interpretação da condutibilidade equivalente iónica limite e à sua tradução em função de outros parâmetros característicos das soluções.

A teoria hidrodinâmica, fazendo uso da lei de STOKES e assimilando o ião a uma esfera rígida que se move de forma contínua no solvente, é incapaz de interpretar os resultados experimentais e com mais dificuldade ainda de os prever.

O rigor com que a teoria cinética dos líquidos permite descrever as suas propriedades levou a admitir que, igualmente, a condutibilidade electrolítica podia ser descrita por um modelo semelhante. Têm sido feitas tentativas neste sentido, usando, de maneira geral, os processos da teoria dos estados de transição.

(*) O autor efectuou este trabalho no *Imperial College of Science and Technology (London)* como *research fellow* no grupo do Prof. G. J. Hills, na qualidade de bolsheiro fora do país do Instituto de Alta Cultura.

Os resultados a que se chega, pela aplicação destes modelos, traduzem-se por equações em que a condutibilidade iónica equivalente limite é expressa em função de parâmetros característicos dos líquidos. Acontece, porém, que alguns desses parâmetros não podem ser determinados independentemente da condutibilidade e assim a verificação experimental directa das equações obtidas não é possível. Somente podemos comparar as variações da condutibilidade em função da variação de factores externos com os valores das derivadas correspondentes que podem ser calculadas a partir dessas equações.

Entre os factores externos, que podem alterar a condutibilidade, figuram a pressão e a temperatura. A variação com a temperatura a pressão constante permite o cálculo da energia de activação isobárica, enquanto que a isocórica resultará do estudo da variação com a temperatura, a volume constante. O coeficiente de pressão para a condutibilidade permite o cálculo dos volumes de activação. Estes três parâmetros são característicos dos líquidos em causa.

No presente trabalho pretende fazer-se uma análise crítica das teorias hidrodinâmica e cinética da condutibilidade iónica, procurando mostrar que os dados experimentais obtidos não se ajustam às conclusões da primeira mas podem ser interpretados pela segunda.

A distinção entre as energias de activação a pressão e a volume constante foi outro dos problemas que procurámos estudar experimentalmente. Estas duas grandezas, que se referem ao processo isobárico e isocórico, respectivamente, são diferentes na medida em que a primeira é constituída pela segunda e por uma outra parcela, correspondente à energia necessária para a formação das lacunas para onde os iões se hão-de deslocar.

Estudaram-se de forma sistemática soluções num solvente orgânico (nitrobenzeno) de sais de tetralquilamónio, tendo variado a extensão da cadeia hidrocarbonada. Os factores externos que se fizeram variar foram a pressão e a temperatura.

A escolha do nitrobenzeno como solvente foi ditada pelo valor da sua constante dieléctrica, relativamente elevada. A água, com constante dieléctrica mais elevada, não foi usada porque a sua estrutura particular dá origem a que os valores que nela se determinam tenham características difíceis de generalizar.

As dimensões elevadas dos iões picrato e tetralquilamónio estão na base da escolha dos sais que empregámos.

2 — CONDUTIBILIDADE ELECTROLÍTICA

2.1 — TEORIA HIDRODINÂMICA DA CONDUTIBILIDADE

O modelo mais simples que se pode usar, para descrever o movimento dos iões em solução, consiste em tratá-los como esferas rígidas que se movem num meio viscoso contínuo.

Quando um campo eléctrico actua sobre os iões, estes começam a mover-se por acção da força de módulo $z_i X e_0^*$ e simultaneamente começa a manifestar-se a resistência ao movimento oposta pelo meio viscoso. Este modelo não entra em linha de conta com o movimento browniano.

Se forem satisfeitas as condições de aplicação da lei de STOKES (1), isto é:

- (i) o movimento ser regular
- (ii) não haver escorregamento na superfície da esfera
- (iii) o movimento do ião, por acção do campo eléctrico aplicado, ser dominante no meio ambiente, a resistência será dada pelo produto $6 \pi \eta r_i v$.

A equação do movimento será:

$$m \frac{dy}{dt} = z_i e_0 X - 6 \pi \eta r_i v \quad (2.1)$$

onde não foram consideradas quaisquer interacções entre os iões. A equação é, portanto, válida a diluição infinita. Da sua integração resulta

$$v = \frac{z_i e_0 X}{6 \pi \eta r_i} \left(1 - e^{-\frac{6 \pi \eta r_i t}{m}} \right) \quad (2.2)$$

Ao fim de certo intervalo de tempo, que, em princípio, se supõe ser muito pequeno, a exponencial torna-se praticamente nula, ficando simplesmente

$$v = \frac{z_i e_0 X}{6 \pi \eta r_i} \quad (2.3)$$

Se atendermos a que a mobilidade absoluta u_i^0 de um ião é dada pela sua velocidade num meio viscoso quando actuado por uma força unitária, teremos

$$u_i^0 = \frac{1}{6 \pi \eta r_i} \quad (2.4)$$

(*) Vd. glossário a pgs. 95 e 96.

As relações $\lambda_i^o = \mathbf{F} u_i$ e $u_i^o = u_i / z_i \mathbf{e}_o$, em conjunto com (2.4), conduzem a

$$\eta \lambda_i^o = \frac{z_i \mathbf{F}^2}{N 6 \pi} \cdot \frac{1}{r_i} \quad (2.5)$$

Para um dado ião o produto $\eta \lambda_i^o$ é uma constante, admitindo que o respectivo raio é independente da temperatura, pressão e natureza do solvente. É ainda necessário decidir sobre o valor da viscosidade a usar em (2.5). A viscosidade macroscópica do solvente puro será naturalmente diferente do valor local na zona próxima do ião. Por outro lado, é presumível que a viscosidade das soluções, extrapolada para diluição infinita, seja diferente da do solvente puro, em virtude das interações que têm lugar entre os iões e as moléculas do solvente.

A afirmação contida na equação (2.5), quanto à constância do produto $\eta \lambda_i^o$, constitui o enunciado da regra de WALDEN (2), que foi apresentada como conclusão empírica.

A verificação desta regra está longe de ser confirmada, de forma geral, pelos resultados experimentais, se bem que existam séries de observações em que a constância do produto $\eta \lambda_i^o$ é uma realidade.

Além das condições atrás referidas para a aplicação da lei de STOKES, de que depende a dedução desta conclusão, uma outra deve ser mencionada e que consiste em pressupor que os iões têm dimensões muito superiores às moléculas do solvente onde se movem. Seria assim de esperar que iões de grandes dimensões se comportassem em bom acordo com a regra de WALDEN. KRAUS (3) apresenta resultados relativos aos iões picrato e tetraetilamónio, que são de dimensões suficientemente grandes para poderem satisfazer a esta última condição de aplicação da lei de STOKES e mesmo para eles o produto $\eta \lambda_i^o$ está longe de ser constante, quando se comparam os resultados obtidos a diluição infinita nos seguintes solventes: água, piridina, ácido cianídrico, nitrobenzeno, acetona e diclorometano. A variação é no máximo representada por um factor 2.

Para estes iões de grandes dimensões, a constância do produto não se verifica melhor que para outros iões de muito menores dimensões. Os dados figurados no mesmo trabalho, relativos aos iões Br^- e Na^+ apresentam um comportamento que não é muito diferente. Foram estudadas soluções nos mesmos solventes e ainda no amoníaco. Para o Br^- , onde a variação é mais acentuada, o factor que a representa não ultrapassa 2,7.

Parece, portanto, não residir na pequena dimensão dos iões a única dificuldade da aplicação da lei de STOKES ao nosso problema e, portanto, da validade das conclusões que dela derivam.

Os resultados condensados por OWEN (4), incluindo nove iões (aniões e catiões), mostram que na água a tendência é para o produto $\eta \lambda_i^o$ diminuir, à medida que a temperatura aumenta, ao contrário do que seria de prever se a equação (2.5) fosse rigorosamente válida. Uma possível explicação para o facto de o produto $\eta \lambda_i^o$ diminuir com o aumento de temperatura reside na hipótese de o raio r_i que figura em (2.5) não ser o raio do ião mas sim o da sua camada de solvatação. O aumento do grau de solvatação, com a temperatura, explicaria a variação mencionada. Esta justificação parece pouco plausível, embora fosse adoptada por SUTRA (5, 6, 7), que, tendo encontrado graus de hidratação fraccionários, os explica pela mistura de dois estados correspondentes a valores inteiros, cuja proporção varia com a temperatura.

Entre os iões para os quais o produto $\eta \lambda_i^o$ está tabulado no trabalho de OWEN, em função da temperatura, o Li^+ tem um comportamento singular, porquanto lhe corresponde um valor constante para o produto $\eta \lambda_i^o$ quando a temperatura varia de 5 a 55°C. Esta circunstância pode admitir-se que deriva duma coincidência fortuita ou do cancelamento mútuo de factores opostos, pois não há qualquer circunstância particular inerente aos iões Li^+ que possa justificar tal comportamento.

Estes factos não têm, no entanto, impedido que a expressão (2.5) esteja na base da determinação de números de transporte pela extrapolação de dados experimentais de uns solventes para outros. WALDEN e BIRR (8) calcularam a condutibilidade limite do ião picrato em soluções não aquosas à custa dos valores determinados na água, admitindo a constância do produto $\eta \lambda_i^o$. Igualmente PRUE e SHERRINGTON (9) usaram repetidamente a constância do produto $\eta \lambda_i^o$ para extrapolar a outros solventes os resultados obtidos na dimetilformamida. A não concordância entre o valor do raio obtido por (2.5) (raio de STOKES) e o raio cristalográfico dos iões tem sido muitas vezes justificada com recurso ao facto de os iões se encontrarem solvatados em solução e, portanto, o raio de STOKES ser o raio da camada de solvatação e não o do ião livre dela.

Assim (9), a concordância de valores entre o raio de STOKES e o cristalográfico para os aniões e a diferença encontrada para os catiões, nas soluções em dimetilfor-

mamida, foi explicada por PRUE e SHERRINGTON como sendo devida à ausência e presença, respectivamente, de solvatação. Estes autores encontram uma concordância apreciável (excepção feita ao perclorato de lítio e ao iodeto de potássio) entre a soma dos raios de STOKES e o parâmetro a (diâmetro médio de colisão dos iões em solução), que é interpretada como sendo devida ao facto de os catiões reterem a sua camada de solvatação, enquanto se movem no solvente. Os dados referidos nesse trabalho, dizendo respeito a outros solventes, apresentam a mesma tendência geral, excepção feita à água, o que é justificado pela estrutura particular desta.

Segundo esta mesma linha de pensamento, ULICH (10) já muito anteriormente se tinha proposto calcular os números de hidratação dos iões, partindo da validade de (2.5), onde r_i seria o raio do complexo solvatado. O conhecimento, por processos independentes, do raio cristalográfico permitia calcular, em conjugação com o raio de STOKES, o volume da camada de solvatação. BOCKRIS (11) fez notar que, para iões de tamanho médio, tais como K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Cl^- , Br^- e ClO_3^- , na água, os valores encontrados para o raio de STOKES são inferiores aos do raio cristalográfico, o que, evidentemente, é absurdo. Explica este resultado, admitindo que iões muito pequenos se mantêm na solução sem perturbar a estrutura da água, ao passo que os de grandes dimensões têm uma densidade superficial de cargas muito pequena, a qual, pelo seu baixo valor, não causa também perturbação na estrutura do solvente. Nos iões de dimensões intermédias não ocorre nenhuma destas circunstâncias e daí as anomalias verificadas. É proposto pelo mesmo autor, para resolver esta dificuldade, que se tomem os números de solvatação no metanol como sendo iguais aos que se obtêm na água, pois neste solvente as anomalias apontadas não estão presentes.

Esta mesma dificuldade já havia sido notada por outros autores (5), que a explicaram como consequência simultânea dos efeitos de o ião não ser «molhado» pelo solvente e da acção que os iões exercem sobre as moléculas do solvente, provocando alterações na sua estrutura. A tais iões deram o nome de anti-stokes. O fenómeno foi verificado na água e noutros solventes.

ROBINSON e STOKES (12) notam que, para iões de grandes dimensões e baixa densidade superficial de carga ou com densidade superficial de carga suficientemente grande para se formarem entidades solvatadas firmes,

os coeficientes de temperatura da mobilidade iónica e da viscosidade da água são tais que a lei de STOKES é válida, com a condição de o coeficiente numérico que figura na sua expressão ser diferente de 6π e função do raio iónico.

A equação (2.5) deveria escrever-se

$$\lambda_i^0 \eta_i = \frac{z_i F^2}{N r_i} \frac{1}{6 \pi f} \quad (2.6)$$

onde f é uma função de r_i .

Admitiram que os iões de tetralquilamónio satisfazem às condições requeridas e calcularam para eles o valor do coeficiente f , quando o solvente é a água, a partir do conhecimento do raio de STOKES e do raio cristalográfico.

O factor de correcção f diminui à medida que aumenta o raio iónico, tornando-se praticamente igual a 1 a partir do ião tetra- n -amilamónio, a que corresponde um raio de 5,3 Å. Concluem daqui que a lei de STOKES é aplicável com o factor 6π , para iões com raio superior a 5 Å.

Esta correcção é empírica e o valor de f não pode ser extrapolado para valores de r_i inferiores a 3,5 Å, que é o raio cristalográfico do ião tetrametilamónio, limitando-se muito, portanto, a sua aplicabilidade em virtude de a maior parte dos iões terem raios menores. Não nos parece válida a extrapolação destas conclusões para solventes não aquosos, cujos comportamento e estrutura são muito diferentes dos da água.

O tratamento de ROBINSON e STOKES não é, na essência, diferente do apresentado por DARMOIS (13), que atribuiu as diferenças encontradas entre os raios de STOKES e cristalográfico ao facto de os iões muito pequenos não serem molhados pelo solvente (condição (ii) de aplicação da lei de STOKES), dando-se um verdadeiro escapeamento através da sua estrutura. Para os iões muito pequenos teria que se adicionar ao raio de STOKES um termo aditivo da forma $f(r)$, para obter o raio cristalográfico. Este termo diminuiria à medida que r crescia, até se anular.

Outra causa que, no entender de DARMOIS, pode justificar a diferença entre o raio cristalográfico e o de STOKES provém da modificação da estrutura do solvente na vizinhança dos iões, por acção do campo superficial destes, que pode não ser suficiente para levar à solvatação, mas que pode chegar para provocar uma acumulação anormal de moléculas de solvente nas vizinhanças dos iões. Tratando-se dos efeitos de um campo super-

ficial, o termo que lhe corresponde será da forma B/r^2 . À distância a da superfície do ião terá o valor $B/(r+a)^2$. Assim, ficará

$$r - r_s = f(r) - B/(r+a)^2 \quad (2.7)$$

Os resultados experimentais apresentados por DARMOIS estão em acordo razoável com (2.7), obtendo-se diferentes séries de curvas para os iões positivos e negativos, visto estes orientarem de forma diferente os dipolos do solvente.

BORN (14) admitiu que a passagem dos iões pelos dipolos da água os orienta, criando-se uma resistência ao movimento, que corresponde ao aumento aparente do raio dos iões. Esta teoria foi fortemente criticada por WALDEN e Ulich (15) e DARMOIS mostrou que a expressão a que chegou BORN, para traduzir este efeito, não se ajusta aos resultados experimentais senão para iões monovalentes.

SUTRA (5, 6, 7) considera a existência de um efeito de mudança de coordenação da água junto aos iões, de origem electrostática, e chega para o raio de STOKES a uma expressão análoga à de DARMOIS, onde intervém o cubo do raio cristalográfico, em lugar do quadrado. Relaciona ainda a constante B com a carga do electrão, o momento dipolar do solvente e a sua constante dieléctrica.

$$r - r_s = f(r) - \frac{B}{r^3} \quad (2.8)$$

Recentemente, FUOSS (16) retomou a ideia da existência de acções electrostáticas entre os campos dos iões e os dipolos do solvente nas vizinhanças.

Os dados experimentais apresentados por FUOSS para justificar o seu tratamento mostram mais uma vez que o produto $\eta \lambda_i^0$ não é constante e, além disso, que não existe correlação entre a variação da viscosidade e do produto $\eta \lambda_i^0$, quando para um dado electrólito se modifica a composição do solvente.

Da análise dos dados experimentais usados por FUOSS uma única conclusão sobressai, traduzindo-se pelo facto de o produto $\eta \lambda_i^0$ variar sempre no mesmo sentido da constante dieléctrica do solvente, ao modificar-se a composição deste. O mesmo não acontece com a viscosidade. FUOSS conclui, daqui, da existência de interferência de fenómenos electrostáticos no modelo hidrodinâmico, a qual fora omitida em todos os tratamentos anteriores. Nestas condições, a constante dieléctrica do

meio deve figurar explicitamente na equação (2.5). Tudo se resume em usar, em vez da viscosidade macroscópica do solvente, o seu valor local. Como se assinalou, anteriormente, a viscosidade macroscópica não apresenta correlação directa com a constante dieléctrica, ou seja que não é afectada pelos fenómenos electrostáticos que têm lugar a curta distância dos iões.

FUOSS admite que em torno de um ião estacionário a distribuição dos dipolos do solvente tem uma simetria esférica que desapareceria se a carga do ião se anulasse num dado instante. Voltaria a formar-se a distribuição ocasional, regida pelos campos criados pelos dipolos do solvente. Considera-se que em torno do ião há uma «atmosfera de solvente», semelhante à «atmosfera iónica».

A relaxação que teria lugar no solvente pela aniquilação das cargas dos iões não seria instantânea, visto haver viscosidade. É necessário um certo intervalo de tempo finito para os dipolos tomarem as suas novas posições.

Quando o ião se move, tem lugar um fenómeno análogo, isto é, a «atmosfera de solvente» leva tempo para se relaxar atrás do ião e para se reformar na sua frente. Cria-se assim um campo electrostático que se opõe ao movimento do ião, o que equivale a um aumento local da viscosidade.

O incremento a fazer na viscosidade macroscópica para obter o seu valor local será, em consequência da sua origem electrostática, uma função da constante dieléctrica do meio.

Para o estabelecimento de relações quantitativas introduz-se o valor r_∞ , do raio do ião quando colocado num meio de constante dieléctrica infinita, onde os efeitos electrostáticos não teriam lugar. Os argumentos indicados por FUOSS justificam que o incremento local da viscosidade seja proporcional à viscosidade macroscópica, inversamente proporcional à constante dieléctrica do solvente e que a sua expressão contenha um termo em r_∞^2 .

Escrevendo duas equações análogas a (2.5), uma tendo o raio r_i do ião, determinado experimentalmente e a outra a viscosidade macroscópica e o raio r_∞ , obtém FUOSS

$$r_i = r_\infty + B\varepsilon^{-1} \quad (2.9)$$

onde B é uma constante. O estabelecimento desta expressão envolve uma série de aproximações.

Os resultados experimentais apresentados por FUOSS mostram-se em bom acordo com a equação (2.9), que

foi verificada para soluções em solventes de composição variável. As curvas que traduzem a variação do produto $r_i \varepsilon$ em função da constante dieléctrica são rectas dentro do rigor experimental (17). O efeito de relaxação com origem nos dipolos do solvente pode ser influenciado pela existência de pontes de hidrogénio estabelecidas entre as moléculas do solvente (18).

Este tratamento, embora confirmado pelos dados experimentais apresentados, não parece completo, porquanto se faz uma correcção à viscosidade macroscópica mas continua a usar-se o valor da constante dieléctrica macroscópica do solvente, em vez do seu valor local, que é presumivelmente diferente. Por outro lado, nenhuma referência é feita ao fenómeno da solvatação.

As correcções de CUNNINGHAM (19) e de MILIKAN (20, 21), que se traduzem em escrever a expressão que dá a resistência do fluido ao movimento sob as formas

$$6\pi\eta r_i v = F \left(1 + \frac{a}{r} + \frac{b}{r^2} + \dots \right) \quad (2.10)$$

e

$$6\pi\eta r_i v = F \left(1 + \frac{a}{r} + \frac{b}{r} e^{-cr} \right) \quad (2.11)$$

não são capazes de traduzir as observações experimentais.

As dificuldades de diferente tipo, que se apresentam ao tentar pôr de acordo o modelo hidrodinâmico com a experiência, deram origem a correcções que se traduzem pelas equações (2.6) e (2.9). Em qualquer delas os conceitos fundamentais não se encontram modificados.

POLISSAR (22) fez uma crítica geral ao modelo hidrodinâmico e mostrou que mesmo os princípios fundamentais devem ser abandonados.

A equação (2.2) exprime que o ião tem um período de aceleração inicial, antes de atingir a velocidade constante característica do regime estacionário. A condutibilidade electrolítica determinada dependeria, portanto, da frequência do campo eléctrico alternado usado na sua determinação.

ULICH (23) estimou esse período de aceleração em 10^{-13} s, muito inferior ao período da corrente alternada que correntemente se usa nestas determinações. A existência de períodos de aceleração não constituiria ainda incompatibilidade de monta para a aceitação do modelo hidrodinâmico.

Retomando a equação (2.2) e atribuindo, às quantidades que figuram na exponencial, valores que corres-

pondam a uma situação média, podemos calcular o valor do período de aceleração e comparar entre si os percursos dos iões nesse intervalo de tempo, quando existe resistência ao movimento criada pelo meio viscoso e quando esta está ausente.

Sejam $\eta = 0,01$ poise, $r_i = 3 \text{ \AA}$ e o valor correspondente à massa iónica 100. Nestas condições, o ião leva $6,7 \times 10^{-14}$ s para atingir 90 % da sua velocidade final. Este resultado concorda com a estimativa de ULICH. Se a força de fricção representada pelo termo $6\pi\eta r_i v$ em (2.1) estivesse ausente, o ião atingiria nesse intervalo de tempo uma velocidade 2,303 vezes superior à velocidade final dada por (2.2). A força de fricção faria reduzir em $6,7 \times 10^{-14}$ s a velocidade do ião a 39 % da velocidade que teria se ela não existisse. Se arbitrarmos para o ião uma velocidade igual a 1×10^{-3} cm s⁻¹, num campo eléctrico de intensidade 1 V cm⁻¹, ele teria nesse intervalo de tempo um percurso de $6,7 \times 10^{-17}$ cm.

A distância entre as partículas num líquido é da ordem de 10^{-9} cm. Assim, um ião, percorrendo uma distância 10^7 vezes menor que este livre percurso médio, teria a sua velocidade reduzida a 39 % do valor que apresentava se não existisse fricção. Para POLISSAR este facto constitui uma crítica importante aos princípios fundamentais em que se baseia o modelo hidrodinâmico. Esta dificuldade pode, de certo modo, ser resolvida pelo tratamento de FUOSS, que entra em linha de conta com as acções electrostáticas capazes de justificar este efeito. Parece crítica mais séria o facto de o modelo não considerar o movimento browniano. O movimento do ião por acção do campo eléctrico aplicado deverá preferentemente ser encarado como uma perturbação do movimento browniano, e não como um efeito primário, que só se pode admitir num modelo hipersimplificado e, portanto, incapaz de traduzir a realidade.

As condições indicadas para a aplicabilidade da lei de STOKES no cálculo das forças de fricção também muito dificilmente se podem considerar cumpridas.

A existência de movimento browniano é contrária às condições (i) e (ii). Com os valores médios arbitrados anteriormente, pode calcular-se que só um em cada 5×10^6 movimentos do ião é efectivo na direcção do campo eléctrico. A condição (iii) está, portanto, longe de ser verificada. A própria existência do movimento browniano opõe-se à condição (i). Quanto à condição (ii), não podemos decidir seguramente; no entanto, é de presumir que não seja também cumprida.

O acordo com alguns dados experimentais não pode servir para justificar a teoria que, em muitos casos, está também em perfeito desacordo com eles, como indicámos. É ainda difícil fazer com que este modelo se ajuste às ideias actuais sobre o estado líquido.

2.2 — TEORIAS CINÉTICAS DA CONDUTIBILIDADE

O rigor com que a teoria cinética dos líquidos descreve as respectivas propriedades leva a prever que a condutibilidade electrolítica das soluções, que está presente em fase líquida, possa, igualmente, ser tratada por um modelo cinético, capaz de a representar melhor que o modelo hidrodinâmico a que atrás nos referimos.

Um modelo estrutural foi usado por EYRING e col. (24) na aplicação da teoria absoluta das velocidades de reacção aos fenómenos de transporte nos líquidos. O movimento browniano é encarado como a resultante de uma série de transições entre diferentes posições na estrutura, passando-se em cada uma dessas transições por estados activados. Recentemente (25) acrescentaram a esta ideia básica uma descrição mais pormenorizada da estrutura dos líquidos. Admitem que eles contêm lacunas de tamanho molecular e que uma molécula, ao deslocar-se para ocupar uma dessas lacunas, adquire propriedades análogas às de uma molécula gasosa. Cada par molécula-lacuna corresponde a um estado sólido degenerado. O líquido é, na realidade, encarado como sendo constituído por uma fracção de moléculas análogas às de um sólido e outra fracção análogas às de um gás. As expressões deduzidas a partir desta teoria, para descrever os fenómenos de transporte, contêm um número apreciável de parâmetros que não podem ser determinados de forma independente, o que as torna de difícil verificação experimental.

As primeiras tentativas da aplicação da teoria cinética devem-se a LINDEMANN (26) e MAGNUS (27), cujas conclusões são de interesse limitado, porquanto os resultados quantitativos a que chegam não estão de acordo com a experiência. Nomeadamente, conduzem a valores completamente incorrectos para o coeficiente de temperatura da condutibilidade equivalente.

As ideias fundamentais são análogas nas duas teorias, razão por que as podemos referir em conjunto.

Ambos supõem que os iões se movem numa trajectória em ziguezague, na ausência de qualquer campo aplicado. A presença de um campo eléctrico dá origem a uma componente do movimento na sua direcção que se

soma aos vectores representativos de cada um dos percursos livres.

As considerações complementares de LINDEMANN conduzem a uma mobilidade que é proporcional ao livre percurso médio e inversamente proporcional à raiz quadrada da temperatura. Por seu lado, MAGNUS é conduzido a uma mobilidade que é proporcional à raiz quadrada do livre percurso médio.

POLISSAR (22) desenvolveu uma teoria bastante mais correcta e completa, aproximando-se de um modelo cinético da migração iónica pela descrição dos líquidos segundo as ideias de FRENKEL (28), o qual supõe que as partículas dum líquido não se movem umas atrás das outras, mas que oscilam em torno de uma posição de equilíbrio, saltando pouco frequentemente de uma dessas posições para outra.

Nos líquidos, cada molécula está contida numa célula formada por cerca de 12 outras moléculas, da qual se não pode escapar, a menos que possua uma energia de activação da ordem das 5 kcal mol⁻¹.

Os dados experimentais permitem calcular como sendo de 6,5 a 12 % dos respectivos diâmetros a ordem de grandeza das distâncias entre as superfícies de duas moléculas adjacentes. Em tais condições uma molécula ou ião terá que possuir uma energia superior ao valor médio para que possa sair da célula onde se encontra e ir tomar o lugar de um dos vizinhos.

Esta descrição básica dos líquidos permitiu a POLISSAR calcular a frequência dos saltos de uma posição de equilíbrio para outra, depois de ter introduzido as seguintes hipóteses:

(i) quando a partícula central mudar rapidamente de posição, de tal forma que troque, pelo menos, metade das suas moléculas vizinhas, considera-se que houve um salto para outra célula. O salto pode resultar da troca de posição com uma das que constituem a parede da célula, da ocupação de uma lacuna vaga ou de se ter escapado entre duas das moléculas da parede da célula.

(ii) os saltos a longa distância são muito raros e a distância média percorrida em cada salto é da ordem de grandeza da média das distâncias entre as moléculas.

Para calcular a frequência dos saltos assim definidos, fixemo-nos primeiro sobre uma única partícula. O seu deslocamento vectorial ao fim de n saltos será dado por

$$\mathbf{S}_n = \sum \mathbf{L}_p \quad (2.12)$$

onde \mathbf{L}_p é o vector representativo do salto p .

Fazendo o produto interno de ambos os membros de (2.12), por si mesmo, vem

$$\begin{aligned} \mathbf{S}_n \mathbf{S}_n &= \mathbf{S}_n^2 = \sum_{\substack{p=1 \dots n \\ q=1 \dots n}} \mathbf{L}_p \mathbf{L}_q = \\ &= \sum_{p=1 \dots n} \mathbf{L}_p^2 + \sum_{p \neq q} \mathbf{L}_p \mathbf{L}_q \end{aligned} \quad (2.13)$$

onde \mathbf{L}_q representa o deslocamento no salto q .

Se se repetir este raciocínio m vezes, ou seja, se forem consideradas m partículas do líquido, obter-se-ão outras tantas equações análogas a (2.13).

Se m for um número suficientemente grande, a soma dos primeiros membros de todas as equações análogas a (2.13), dividida por m , dá-nos a média dos quadrados dos deslocamentos ao fim de n saltos ($\overline{S_n^2}$). A soma dos m segundos membros, dividida por m , é igual a $n\overline{L^2}$ sendo $\overline{L^2}$ a média dos quadrados dos deslocamentos de célula para célula. Os termos da forma $\mathbf{L}_p \mathbf{L}_q$ anulam-se para um grande número de partículas, em virtude de o cosseno do ângulo formado pelos dois vectores ter igual probabilidade de ser positivo ou negativo, desde que se admita que os saltos são independentes entre si.

$$\overline{S_n^2} = n\overline{L^2} \quad (2.14)$$

Se designarmos por j a frequência dos saltos de célula para célula, a média dos quadrados dos deslocamentos, num intervalo de tempo t , é dada por

$$\overline{S_t^2} = jt\overline{L^2} \quad (2.15)$$

No referencial escolhido será

$$\overline{S_t^2} = \overline{X_t^2} + \overline{Y_t^2} + \overline{Z_t^2} \quad (2.16)$$

que para um movimento completamente desordenado se transforma em

$$\overline{S_t^2} = 3\overline{X_t^2} \quad (2.17)$$

Igualando os segundos membros de (2.15) e (2.17), fica

$$\overline{X_t^2} = \frac{jt\overline{L^2}}{3} \quad (2.18)$$

EINSTEIN (29) estabeleceu a relação

$$\overline{X_t^2} = 2Dt \quad (2.19)$$

onde D representa o coeficiente de difusão e que se aplica desde que o movimento seja completamente desordenado. Igualando os segundos membros de (2.18) e (2.19) vem

$$j = \frac{6D}{\overline{L^2}} \quad (2.20)$$

equação que permite calcular a frequência dos saltos de célula para célula, em função do coeficiente de difusão.

A experiência mostra que a variação do coeficiente de difusão com a temperatura é muito superior à do parâmetro $\overline{L^2}$, o que significa que j varia apreciavelmente com a temperatura. Nestas condições, tal variação pode ser expressa por uma equação de ARRHENIUS

$$j = Ae^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.21)$$

onde Q é a energia de activação por mole, necessária para que a molécula possa sair através das paredes da célula e A é o dobro da frequência da oscilação dentro da célula. O termo exponencial corresponde à fracção das colisões em que a energia é suficiente para se verificar uma das condições necessárias para definir um salto.

Suponhamos agora que ao movimento desordenado que temos estado a considerar se sobrepõe o efeito de um campo eléctrico orientado na direcção do eixo dos x . Do ponto de vista energético, o efeito da aplicação do campo é muito pequeno, comparado com a energia de activação necessária para ter lugar um salto de célula para célula. A acção do campo traduz-se só em baixar, ligeiramente, a barreira de potencial para os iões que se movem na direcção e sentido do campo eléctrico aplicado e aumentá-la para os que se movem em sentido contrário. Essa diferença de energia é dada por $Xze_0L/2$. A distância entre a posição média do ião e o máximo da barreira de potencial é fixada em $L/2$ por razões de simetria.

POLISSAR introduz no seu modelo a condição de os saltos se darem igualmente nas direcções x , y e z , com o que teremos, como expressões que traduzem a frequência dos saltos no sentido e direcção do campo eléctrico aplicado e no oposto, respectivamente

$$(j_{+x}) = \frac{1}{6} Ae^{-\frac{Q - 0,5e_0 z X LN}{RT}} \quad (2.22)$$

$$(j_{-x}) = \frac{1}{6} A e^{-\frac{Q + 0,5e_0 x L N}{RT}} \quad (2.23)$$

A diferença entre (j_{+x}) e (j_{-x}) dá a frequência efectiva no sentido do campo aplicado. Tomando só o primeiro termo do desenvolvimento das exponenciais, essa diferença é dada por

$$(j_{+x}) - (j_{-x}) = \frac{1}{6} \frac{j z e_0 X L}{k T} \quad (2.24)$$

Multiplicando a frequência efectiva dos saltos, na direcção e sentido do campo, pelo percurso médio, obtemos a velocidade efectiva

$$v = \frac{j z e_0 X L^2}{6 k T} \quad (2.25)$$

Se o campo aplicado tiver a intensidade igual à unidade, a velocidade obtida é a mobilidade u do ião. Atendendo à relação $\lambda = \mathbf{F}u$ e substituindo em (2.25) o valor de j dado por (2.21), teremos

$$\lambda^0 = \frac{1}{6} \frac{z e_0 \mathbf{F} L^2}{k T} A e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (2.26)$$

Equações formalmente análogas podem ser obtidas pela teoria dos estados de transição.

A aplicação desta teoria foi feita por STEARN e EYRING (30), supondo que, além do campo eléctrico orientador, existe também um gradiente de concentrações. Como este factor não interessa ao nosso problema, vamos nos referir, seguidamente, a uma forma modificada do tratamento de STEARN e EYRING, omitindo todas as consequências da variação de concentração.

Admitem estes autores, como ideia básica, que existe uma série de posições de equilíbrio e que a passagem da unidade móvel, o ião, de uma a outra requer uma certa energia de activação que é medida pela diferença de energia livre entre o estado inicial e o estado de activação. A aplicação do campo eléctrico traduz-se pelo aumento da energia livre do estado inicial na quantidade γw . O factor w representa o trabalho necessário para mover o ião de uma posição de equilíbrio a outra e o factor γ a fracção que actua entre o estado inicial e o de transição. De forma análoga, a energia livre no estado final é diminuída da quantidade $(1-\gamma)w$. A frequência com que um ião salta a barreira de po-

tencial, na ausência de um campo eléctrico, é dada por (24)

$$k_s = \frac{k T}{h} e^{-\frac{\Delta G_0^*}{RT}} \quad (2.27)$$

onde ΔG_0^* é a energia livre de activação do processo, ou seja a diferença da energia livre entre o estado de activação e o inicial.

Como a energia livre de activação é diminuída na direcção e sentido do campo da quantidade γw e aumentada no sentido oposto de $(1-\gamma)w$, o número de iões, que se deslocam por acção do campo eléctrico na mesma direcção e sentido, por unidade de tempo e de área, é dado por

$$(j_{+}) = N L c k_s e^{\frac{\gamma w}{k T}} \quad (2.28)$$

sendo L a distância que separa duas posições de equilíbrio e c a concentração.

Em sentido contrário o fluxo de iões é, de forma semelhante, dado por

$$(j_{-}) = N L c k_s e^{-\frac{(1-\gamma)w}{k T}} \quad (2.29)$$

O fluxo efectivo, na direcção e sentido do campo aplicado, virá dado pela diferença

$$j = (j_{+}) - (j_{-}) = N L c k_s \left(e^{\frac{\gamma w}{k T}} - e^{-\frac{(1-\gamma)w}{k T}} \right) \quad (2.30)$$

Admitindo que $\gamma w \ll k T$, podemos tomar só o primeiro termo do desenvolvimento das exponenciais, com o que (2.30) se reduz a

$$j = N L c k_s \frac{w}{k T} \quad (2.31)$$

O trabalho w é executado pelo campo eléctrico aplicado, no transporte do ião de uma posição de equilíbrio à seguinte e, por consequência, virá dado por

$$w = z e_0 X L \quad (2.32)$$

Substituindo este valor em (2.31), teremos para expressão do fluxo efectivo

$$j = \frac{N L^2 c k_s z e_0 X}{k T} \quad (2.33)$$

O fluxo efectivo pode também ser calculado a partir da definição da mobilidade iónica

$$j = uXNc \quad (2.34)$$

Igualando os segundos membros de (2.33) e (2.34) ficará

$$u = \frac{L^2 \mathbf{e}_0 k_s z}{\mathbf{h}T} \quad (2.35)$$

como $\lambda^0 = u\mathbf{F}$ vem, finalmente, atendendo a (2.27)

$$\lambda^0 = \frac{L^2 \mathbf{e}_0 z \mathbf{F}}{\mathbf{h}} e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} \quad (2.36)$$

Outra aplicação da teoria dos estados de transição foi feita por BOCKRIS *et al.* (31), que generalizaram a iões quaisquer o tratamento de STEARN e EYRING para os protões (32).

Mais uma vez é admitido que, na ausência de um campo eléctrico, os iões têm um movimento desordenado, o qual toma predominância na direcção do campo eléctrico quando este é aplicado à solução.

Segundo EYRING (33), quando a energia de activação de um processo é modificada pela intervenção de efeitos externos (aqui o campo eléctrico aplicado), teremos, para a frequência com que a partícula salta a barreira de potencial, em lugar de (2.27), a expressão

$$k'_s = \frac{\mathbf{k}T}{\mathbf{h}} e^{-\frac{(\Delta G_o^* - \Delta G_o^* \text{ext})}{RT}} \quad (2.37)$$

que implicitamente já foi usada no tratamento anterior. $\Delta G_o^* \text{ext}$ corresponde à variação da energia livre provocada pelo efeito externo.

BOCKRIS supõe que a modificação introduzida na energia de activação por efeito da presença do campo eléctrico se divide em duas parcelas iguais. Uma, diminuindo ΔG_o^* no sentido do campo aplicado, a outra, aumentando-a da mesma quantidade, para o transporte em sentido contrário. Tudo equivale a fazer igual a 1/2 o factor γ que figura em (2.28) e (2.29).

Como, em geral, a direcção do campo não coincidirá com a do deslocamento do ião, em lugar do parâmetro L teremos de usar o produto $L \cos \theta$, no cálculo do trabalho realizado pelo campo eléctrico, onde θ é o ângulo formado pelas direcções do campo e do deslocamento.

Para um campo eléctrico de intensidade igual à unidade será

$$\Delta G_o^* \text{ext} = \frac{z\mathbf{e}_0 \mathbf{N}L \cos \theta}{2} \quad (2.38)$$

Substituindo em (2.37) $\Delta G_o^* \text{ext}$ pelo seu valor, dado pela última equação, teremos

$$k'_s = \frac{\mathbf{k}T}{\mathbf{h}} e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} e^{g \cos \theta} \left(g = \frac{z\mathbf{e}_0 \mathbf{L} \mathbf{N}}{2\mathbf{R}T} \right) \quad (2.39)$$

Atendendo a (2.27), fica

$$k'_s = k_s e^{g \cos \theta} \quad (2.40)$$

A mobilidade do ião é igual ao produto da frequência com que salta a barreira de potencial, sob a acção do campo eléctrico de intensidade igual à unidade, pelo respectivo deslocamento.

$$u = k'_s L \cos \theta = L \cos \theta k_s e^{g \cos \theta} \quad (2.41)$$

O processo total inclui, como possíveis direcções de deslocamento, todas as direcções do espaço. Nestas condições, em vez da mobilidade u calculada por (2.41), deverá considerar-se uma mobilidade média resultante da média dos efeitos em todas as direcções.

Esta é dada por

$$\bar{u} = \frac{k_s L \int_0^\pi e^{g \cos \theta} \cos \theta \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \sin \theta d\theta} \quad (2.42)$$

Como g é pequeno, podemos tomar só o primeiro termo do desenvolvimento da exponencial, com o que (2.42) se transforma em

$$\bar{u} = \frac{k_s L \int_1^{-1} (\cos \theta + g \cos^2 \theta) d \cos \theta}{\int_1^{-1} d \cos \theta} \quad (2.43)$$

que resolvido dá

$$\bar{u} = \frac{k_s L g}{3} \quad (2.44)$$

Substituindo k_s pelo seu valor, tem-se

$$\bar{u} = \frac{1}{6} \frac{ze_0 L^2}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} \quad (2.45)$$

donde se tira, finalmente,

$$\lambda^o = \frac{1}{6} \frac{ze_0 L^2 F}{h} e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} \quad (2.46)$$

Recentemente, BOCKRIS *et al.* (34) fizeram outra aplicação deste método, tendo chegado a um resultado formalmente análogo, onde, em lugar do factor numérico 1/6, aparece 1/3. Esta diferença resulta do facto de, neste último tratamento, ter sido empregado um processo para calcular a média, análogo ao que foi mencionado, que cobre todo o espaço, e simultaneamente ter sido considerado o movimento dos iões no sentido do campo eléctrico aplicado e no sentido oposto. Sem dúvida que esta simultaneidade corresponde a uma repetição no cálculo, porquanto a média é computada incluindo todas as direcções do espaço e assim não se pode partir da adição dos efeitos correspondentes aos dois sentidos de cada uma delas.

Outro modelo, apoiado ainda na teoria dos estados de transição, foi apresentado por PODOLSKY (35), que tratou conjuntamente os processos de transporte em soluções electrolíticas que correspondem à viscosidade, difusão própria e mobilidade iónica. Os seus raciocínios estão particularmente dirigidos para soluções aquosas, porquanto se apoiam na existência de uma estrutura do solvente que é perturbada pela presença de substâncias dissolvidas. Nos solventes não aquosos a existência de estrutura não é tão pronunciada; no entanto, não parece haver impedimento sério que obste a uma generalização que inclua as soluções nestes, aplicando sempre a ideia fundamental de tratar a solução como resultando do solvente, perturbado pela presença das substâncias dissolvidas.

Tal como anteriormente, e isto é factor comum que diferencia todos estes modelos do hidrodinâmico, é admitido que existe um movimento desordenado, caracterizado pela energia livre de activação ΔG_o^* e que consiste na troca de posições entre diferentes lugares na estrutura. A mobilidade iónica resulta de uma acção orientadora sobre este movimento desordenado.

Usando os resultados da teoria dos estados de transição, PODOLSKY parte da equação

$$\lambda^o = \frac{F}{Nh} L^2 e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} \quad (2.47)$$

acrescentando que no sistema não perturbado a energia livre de activação é a mesma para os três processos de transporte mencionados. Esta equação, tal como está escrita, corresponde só às partículas do solvente, que se admite serem todas caracterizadas pela mesma energia livre de activação e cuja distribuição na estrutura pode ser descrita por um único parâmetro.

Para o cálculo da energia livre de activação que deve figurar em (2.47), quando, em vez do solvente, se tem uma solução, admite-se que os iões podem ser tratados como moléculas de solvente modificadas. Cada ião da espécie i é suposto ter interacção com n_i moléculas do solvente. Para cada uma destas moléculas a energia livre de activação passará a ter o seu valor modificado pelo efeito da perturbação resultante da interacção. Será igual a $\Delta G_o^* - \delta_i$. Fora da esfera de interacção ΔG_o^* mantém o seu valor inalterado. Análogamente, a energia livre de activação de um ião, molécula modificada, será $\Delta G_o^* - n_i \beta_i$, onde β_i é a perturbação causada por cada molécula de solvente com que a interacção tem lugar. Em face da reciprocidade das interacções ião-solvente e solvente-ião, é de esperar que haja uma relação de proporcionalidade entre β_i e δ_i . A razão $r = \beta_i / \delta_i$ não deverá depender da espécie iónica. A expressão final da energia livre de activação para os iões será $\Delta G_o^* - r n_i \delta_i$. Como já foi mencionado, este tratamento aplica-se aos três processos de transporte referidos. O cálculo das energias livres de activação perturbadas é feito com recurso à equação de JONES e DOLE (36).

$$\frac{\phi}{\phi^o} = 1 + \mathfrak{A} c^{1/2} + \mathfrak{B} c \quad (2.48)$$

onde ϕ representa o inverso da viscosidade da solução e ϕ^o do solvente. A constante \mathfrak{A} corresponde aos efeitos interiónicos e a constante \mathfrak{B} à interacção entre os iões e as moléculas do solvente. Para soluções relativamente concentradas o termo em c é dominante, tanto mais que, em geral, $|\mathfrak{A}| < |\mathfrak{B}|$. Temos, nestas condições,

$$\frac{\phi}{\phi^o} = 1 + \mathfrak{B} c \quad (2.49)$$

Escrevendo duas equações análogas a (2.47) para o inverso da viscosidade do solvente puro e da solução e dividindo-as ordenadamente, obtém-se

$$\frac{\phi}{\phi^0} = 1 + \frac{(1+r)n_i \delta_i c V_m}{RT} \quad (2.50)$$

se, de acordo com (2.37), se utilizar para os iões a energia livre de activação perturbada $\Delta G_o^* - r n_i \delta_i$. Igualando os segundos membros de (2.49) e (2.50) teremos

$$n_i \delta_i = \frac{\mathfrak{B}RT}{(1+r)V_m} \quad (2.51)$$

Fazendo intervir em (2.47) o factor de perturbação, segundo (2.37) fica

$$\lambda^0 = \frac{F}{Nh} L^2 e^{-\frac{(\Delta G_o^* - r n_i \delta_i)}{RT}} \quad (2.52)$$

Tomando a forma logarítmica desta equação e substituindo nela $n_i \delta_i$ pelo seu valor, dado por (2.51), será

$$\ln \lambda^0 = \ln \frac{FL^2}{Nh} - \frac{\Delta G_o^*}{RT} + \frac{r}{(1+r)V_m} \mathfrak{B} \quad (2.53)$$

o que significa que o logaritmo da condutibilidade equivalente iónica é uma função linear de \mathfrak{B} , representada por uma recta cuja inclinação é independente da natureza das espécies em solução. Os resultados experimentais apresentados por PODOLSKY confirmam esta conclusão, o que na realidade traduz uma confirmação da justeza do modelo baseado na teoria dos estados de transição.

A aplicação do modelo cinético da condutibilidade electrolítica conduziu-nos a um grupo de três equações formalmente análogas, (2.26), (2.36) e (2.46). A quantidade Q que figura em (2.26) foi definida como uma energia de activação e pode ser facilmente identificada com ΔG_o^* . A é um factor de frequência que pode ser igualado a kT/h . Os parâmetros L^2 e \bar{L}^2 não diferem essencialmente. A única diferença importante consiste no factor 1/6 que está omisso em (2.36).

A confirmação experimental directa destas equações não é possível, porquanto todas elas envolvem quantidades que não podem ser determinadas independentemente.

A derivação, em ordem à temperatura, a pressão constante, da forma logarítmica de (2.46) conduz a

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda^0}{\partial T} \right)_P = 2 \left(\frac{\partial \ln L}{\partial T} \right)_P + \frac{\Delta H_o^*}{RT^2} \quad (2.54)$$

O primeiro termo do segundo membro pode ser calculado a partir do coeficiente de dilatação do solvente, visto

$$\left(\frac{\partial \ln L}{\partial T} \right)_P = \frac{1}{3} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_P = \frac{\alpha'}{3} \quad (2.55)$$

Assim (2.54) pode tomar a forma

$$\Delta H_o^* = RT^2 \left[\left(\frac{\partial \ln \lambda^0}{\partial T} \right)_P - \frac{2}{3} \alpha' \right] \quad (2.56)$$

A equação (2.46) pode, por seu lado, ser escrita na forma

$$\lambda^0 = \frac{1}{6} \frac{ze_0 F}{h} L^2 e^{\frac{\Delta S_o^*}{R}} e^{-\frac{\Delta H_o^*}{RT}} \quad (2.57)$$

onde L pode ser calculado a partir das propriedades do solvente e ΔH_o^* por (2.56). Ficam, de qualquer forma, por determinar independentemente λ^0 e ΔS_o^* . Na confirmação das expressões deduzidas por considerações teóricas através dos resultados da experiência, temos de nos contentar com a comparação entre variações previstas e encontradas. A maneira de fazer essa comparação é através das derivadas da forma logarítmica das equações (2.26), (2.36) ou (2.46), onde não figura o coeficiente numérico.

Isto não impede que afirmemos que a solução correcta deve incluir o factor 1/6. Não está presente em (2.36) porque, ao escrever-se (2.28) e (2.29), se admitiu implicitamente que o ião só se pode mover nos dois sentidos de uma direcção. Esta asserção não é verdadeira, porquanto ele possui completa liberdade de acção, não havendo qualquer razão para supor que são sistematicamente nulas as componentes do movimento em duas das direcções de referência.

2.3 — VARIAÇÃO COM A CONCENTRAÇÃO

A primeira tentativa feita no sentido de traduzir quantitativamente a variação da condutibilidade equivalente,

com a concentração, deve-se a *ARRHENIUS* (37), que propôs um método para a determinação do grau de dissociação baseado na equação

$$\alpha = \frac{\Lambda}{\Lambda^0}$$

Implicitamente se admite que a condutibilidade diminui quando a concentração aumenta, por ter diminuído o número de iões, em conformidade com a variação do grau de dissociação.

A aceitação desta equação envolve também a aceitação da hipótese de que as mobilidades iónicas não são alteradas quando a concentração se modifica.

Este conjunto de factos foi aceite durante muito tempo em consequência do acordo muito razoável que se verificava entre os valores do grau de dissociação determinados, utilizando esta equação e aqueles que se encontram pela aplicação de expressões que traduzem os fenómenos coligativos.

Por outro lado, as propriedades termodinâmicas das soluções aquosas dos electrólitos fortes são perfeitamente descritas pela teoria de *DEBYE HÜCKEL* (38), admitindo que eles se encontram completamente dissociados em solução. Mesmo nas situações em que tal condição é verificada, a experiência mostra que a condutibilidade equivalente aumenta quando se procede a novas diluições, o que, segundo as ideias de *ARRHENIUS*, teria de ser acompanhado por um aumento do grau de dissociação.

A concordância destes factos só seria possível se se postulasse que, com o aumento da concentração, o número de iões interessados no transporte de cargas eléctricas diminua. É muito mais fácil de aceitar, pelo contrário, em oposição ao que foi admitido por *ARRHENIUS*, que não podemos pôr de parte as interacções iónicas, as quais, naturalmente, se manifestam do ponto de vista quantitativo como sendo função da concentração. Estas interacções podem ser agrupadas em dois efeitos: o electroforético e o de relaxação.

(i) Efeito electroforético — Nas soluções cada ião pode ser considerado como estando rodeado por uma atmosfera iónica distribuída com simetria radial centrada no centro do ião, considerado esférico. Esta atmosfera iónica aparece como consequência das atracções e repulsões electrostáticas que tendem a produzir um ligeiro incremento na concentração de aniões em torno de um catião e vice-versa. Este conceito de atmosfera iónica

não corresponde a uma realidade estática, mas sim a uma média estatística da posição dos iões, em relação ao tempo.

Quando um ião se move num meio viscoso, tende a arrastar consigo a solução que se encontra na sua vizinhança e, conseqüentemente, os iões que se encontram próximos terão, por seu lado, de se mover não num meio estacionário, mas sim num meio que se desloca ou no mesmo sentido ou em sentido oposto, consoante o sinal das respectivas cargas. A velocidade do meio terá de se adicionar algébricamente à do ião. Este efeito é, evidentemente, dependente da concentração e anular-se-á quando se atingir a diluição infinita.

Consideremos uma solução que contenha só duas espécies iónicas e vamos calcular o acréscimo (positivo ou negativo) na velocidade de um determinado ião por efeito do movimento dos outros presentes, simultaneamente, na solução.

Numa camada esférica de raio ρ , centrada no ião e de espessura $d\rho$, a resultante das forças que actuam é dada por

$$dF = (c'_1 f_1 + c'_2 f_2 + c_A f_A) 4\pi\rho^2 d\rho \quad (2.58)$$

onde c'_1 e c'_2 são as concentrações locais dos catiões e aniões e c_A a concentração das moléculas do solvente que se supõe ser uniforme. f_1 , f_2 e f_A são as forças que actuam, respectivamente, nos catiões, aniões e moléculas do solvente.

Se não considerarmos os movimentos globais da solução, que não interessam ao nosso problema, podemos introduzir a condição de ser nula a resultante das forças que actuam nas diferentes espécies consideradas na solução, ou seja que as forças que actuam nos iões serão compensadas pelas que actuam nas moléculas do solvente

$$c_A f_A = -c_1 f_1 - c_2 f_2 \quad (2.59)$$

onde c_1 e c_2 representam as concentrações médias das duas espécies iónicas.

Eliminando $c_A f_A$ entre as duas equações (2.58) e (2.59), vem

$$dF = [(c'_1 - c_1) f_1 + (c'_2 - c_2) f_2] 4\pi\rho^2 d\rho \quad (2.60)$$

Admitindo que a lei de *STOKES* é aplicável, podemos calcular a velocidade com que o ião se move por efeito

desta resultante de forças. Será

$$d\Delta v_1 = \frac{2}{3\eta} [(c'_1 - c_1)f_1 + (c'_2 - c_2)f_2] \rho d\rho \quad (2.61)$$

O efeito total sobre o ião considerado obter-se-á integrando os efeitos correspondentes a todas as camadas esféricas com raios compreendidos entre a (distância mínima entre os centros de dois iões em contacto) e infinito.

$$\Delta v_1 = \frac{2}{3\eta} \int_a^\infty [(c'_1 - c_1)f_1 + (c'_2 - c_2)f_2] \rho d\rho \quad (2.62)$$

Identificando a distribuição dos iões na solução com uma distribuição de BOLTZMAN (39), dada pela equação

$$c'_i = c_i e^{-\frac{z_i e_0 \psi}{kT}} \quad (2.63)$$

(ψ — potencial no ponto considerado) vem

$$c'_1 - c_1 = -c_1 \left(\frac{z_1 e_0 \psi}{kT} \right) \quad (2.64)$$

$$c'_2 - c_2 = -c_2 \left(\frac{z_2 e_0 \psi}{kT} \right) \quad (2.65)$$

desde que se tome só o primeiro termo do desenvolvimento da exponencial. O termo de 2.^a ordem anula-se, posteriormente, no desenvolvimento do cálculo para electrólitos simétricos.

É útil exprimir a concentração através da quantidade κ que se define por

$$\kappa^2 = \frac{4\pi e_0^2 (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2)}{\epsilon kT} \quad (2.66)$$

Atendendo à condição de neutralidade de carga eléctrica e utilizando a equação (2.66) teremos:

$$c_1 = \frac{(\kappa a)^2}{4\pi a^2} \left(\frac{e_0^2}{\epsilon kT} \right)^{-1} \frac{1}{z_1 (z_1 - z_2)} \quad (2.67)$$

$$c_2 = \frac{(\kappa a)^2}{4\pi a^2} \left(\frac{e_0^2}{\epsilon kT} \right)^{-1} \frac{1}{z_2 (z_2 - z_1)} \quad (2.68)$$

Substituindo no segundo membro de (2.64) e (2.65) os valores de c_1 e c_2 dados por (2.67) e (2.68), teremos

$$c'_1 - c_1 = - \frac{(\kappa a)^2}{4\pi a^2} \left(\frac{e_0^2}{\epsilon kT} \right)^{-1} \frac{1}{z_1 (z_1 - z_2)} \left(\frac{z_1 e_0 \psi}{kT} \right) \quad (2.69)$$

$$c'_2 - c_2 = - \frac{(\kappa a)^2}{4\pi a^2} \left(\frac{e_0^2}{\epsilon kT} \right)^{-1} \frac{1}{z_2 (z_2 - z_1)} \left(\frac{z_2 e_0 \psi}{kT} \right) \quad (2.70)$$

Atendendo a que o valor do potencial ψ é dado pela teoria de DEBYE HÜCKEL (38) por

$$\psi = \frac{z e_0}{\epsilon} \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \frac{e^{-\kappa \rho}}{\rho} \quad (2.71)$$

e tendo presente (2.62), a expressão final de Δv_1 será

$$\Delta v_1 = - \frac{1}{6\pi\eta} \frac{(\kappa a)^2}{a^2} z_1 \frac{e^{\kappa a}}{1 + \kappa a} \left(\frac{f_1 - f_2}{z_1 - z_2} \right) \int_a^\infty e^{-\kappa \rho} d\rho \quad (2.72)$$

que, uma vez efectuada a integração indicada, conduz a

$$\Delta v_1 = - \frac{1}{6\pi\eta} \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} \frac{z_1 (f_1 - f_2)}{a (z_1 - z_2)} \quad (2.73)$$

Adiante especificaremos a natureza das forças f_1 e f_2 .

(ii) Efeito de relaxação — Admitimos até agora que, à volta de um ião particular, a atmosfera iónica tem simetria esférica. Se o ião se encontrar em movimento, a respectiva atmosfera iónica tende a mover-se com ele e o seu ajustamento às novas situações decorrentes do movimento não será instantâneo, dando lugar ao aparecimento duma assimetria que, enquanto durar o movimento dos iões, tenderá a diminuir-lhe a velocidade. O efeito é puramente eléctrico e, como tal, independente da viscosidade do meio.

As forças exteriores que actuam no ião podem ser representadas pela acção de um campo eléctrico de intensidade X , a que se adiciona o campo devido ao efeito de relaxação, de intensidade ΔX , actuando em sentido contrário. ONSAGER (40) obteve a relação seguinte para a intensidade dos dois campos, no caso de um só

electrólito, na dedução da qual foram introduzidas várias aproximações

$$\frac{\Delta X}{X} = \frac{z_1 z_2 e_0^2}{3\epsilon k T} \frac{q\kappa}{1 + \sqrt{q}} \quad (2.74)$$

com

$$q = \frac{|z_1 z_2|}{|z_1| + |z_2|} \frac{\lambda_1^0 + \lambda_2^0}{|z_2| \lambda_1^0 + |z_1| \lambda_2^0} \quad (2.75)$$

onde λ_i^0 representa a condutibilidade equivalente iónica, a diluição infinita, do ião i .

A totalidade das forças eléctricas que actuam no ião é dada por

$$(X + \Delta X) z_1 e_0 \quad (2.76)$$

que lhe produzem a velocidade

$$v_1' = z_1 e_0 u_1^0 (X + \Delta X) \quad (2.77)$$

onde u_1^0 é a mobilidade absoluta do ião.

A diluição infinita, o efeito de relaxação não existe e teremos, portanto

$$v_1^0 = z_1 e_0 u_1^0 X \quad (2.78)$$

Combinando as duas expressões e substituindo $(1 + \Delta X/X)$ pelo seu valor dado por (2.74), vem

$$v_1' = v_1^0 \left(1 + \frac{z_1 z_2 e_0^2}{3\epsilon k T} \cdot \frac{q\kappa}{1 + \sqrt{q}} \right) \quad (2.79)$$

(iii) Combinação dos dois efeitos — Na equação (2.58) podemos agora especificar a natureza das forças f_1 e f_2 como sendo as resultantes das forças que actuam sobre os iões por efeito do campo externo de intensidade X e do de relaxação de intensidade ΔX . Como a segunda é presumivelmente muito menor que a primeira, podemos desprezá-la em face desta, ficando

$$f_1 = X z_1 e_0 \quad (2.80)$$

$$f_2 = X z_2 e_0 \quad (2.81)$$

Substituindo na expressão de Δv_1 , vem

$$\Delta v_1 = - \frac{1}{6\pi\eta} \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} \frac{z_1}{a} e_0 X \quad (2.82)$$

Para encontrar a velocidade total do ião temos de somar as duas parcelas v_1' e Δv_1

$$v_1 = v_1' + \Delta v_1 = z_1 e_0 u_1^0 (X + \Delta X) - \frac{1}{6\pi\eta} \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} \frac{z_1}{a} e_0 X \quad (2.83)$$

e, em virtude de ser v_1^0 dado por (2.78), ficará

$$\frac{v_1}{v_1^0} = \frac{u_1^0 (X + \Delta X) - \frac{1}{6\pi\eta} \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} \frac{1}{a} X}{u_1^0 X} \quad (2.84)$$

Como as velocidades v_1 e v_1^0 são obtidas com a mesma intensidade de campo exterior, pode a sua relação ser substituída pela relação das respectivas condutibilidades equivalentes iónicas

$$\frac{\lambda_1}{\lambda_1^0} = \left(1 + \frac{\Delta X}{X} \right) - \frac{1}{6\pi\eta} \frac{\kappa a}{1 + \kappa a} \frac{1}{a} \frac{1}{u_1^0} \quad (2.85)$$

A mobilidade absoluta u_1^0 é dada (41) por

$$u_1^0 = \frac{\mathbf{N} \lambda_1^0}{\mathbf{F}^2 |z_1|} \quad (2.86)$$

com o que, finalmente, resulta

$$\lambda_1 = \lambda_1^0 + \lambda_1^0 \frac{\Delta X}{X} - \frac{1}{6\pi\eta} \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \frac{\mathbf{F}^2 |z_1|}{\mathbf{N}} \quad (2.87)$$

Para soluções muito diluídas podemos introduzir a aproximação $1 + \kappa a \approx 1$. Substituindo $\Delta X/X$ pelo seu valor dado em (2.74), encontramos

$$\lambda_1 = \lambda_1^0 - \left[\lambda_1^0 \frac{|z_1 z_2| e_0^2}{3\epsilon k T} \frac{q\kappa}{1 + \sqrt{q}} + \frac{1}{6\pi\eta} \frac{\mathbf{F}^2 |z_1|}{\mathbf{N}} \kappa \right] \quad (2.88)$$

Se atendermos a que para electrólitos simétricos

$$\kappa = \left(\frac{4\pi e_0^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \sqrt{\frac{z_1^2 + z_2^2}{z_1^2 + z_2^2}} \cdot \sqrt{c} \quad (2.89)$$

obtém-se, como expressão final,

$$\lambda_1 = \lambda_1^o - \left[\frac{|z_1 z_2| \sqrt{z_1^2 + z_2^2} e_0^3 (4\pi)^{1/2}}{3\mathbf{k}^{3/2} (\epsilon T)^{3/2}} \right. \\ \left. + \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \lambda_1^o + \frac{e_0 \mathbf{F}^2 |z_1| \sqrt{z_1^2 + z_2^2}}{3\mathbf{Nk}^{1/2} \eta (\epsilon T)^{1/2} \pi^{1/2}} \right] \sqrt{c} \quad (2.90)$$

Para os aniões ter-se-á, paralelamente,

$$\lambda_2 = \lambda_2^o - \left[\frac{|z_1 z_2| \sqrt{z_1^2 + z_2^2} e_0^3 (4\pi)^{1/2}}{3\mathbf{k}^{3/2} (\epsilon T)^{3/2}} \right. \\ \left. + \frac{q}{1 + \sqrt{q}} \lambda_2^o + \frac{e_0 \mathbf{F}^2 |z_2| \sqrt{z_1^2 + z_2^2}}{3\mathbf{Nk}^{1/2} \eta (\epsilon T)^{1/2} \pi^{1/2}} \right] \sqrt{c} \quad (2.91)$$

e para a condutibilidade equivalente molar, no caso de electrólitos mono-monovalentes, obtém-se, por soma

$$\Lambda = \Lambda^o - \sqrt{2} \left[\frac{5,802 \times 10^5}{(\epsilon T)^{3/2}} \Lambda^o + \frac{58,32}{\eta (\epsilon T)^{1/2}} \right] \sqrt{c} \quad (2.92)$$

onde as constantes foram substituídas pelos respectivos valores.

(iv) Aplicação a soluções mais concentradas—As equações (2.90) e (2.91) e aquelas que delas derivam foram estabelecidas com a introdução de uma série de aproximações que restringem o seu uso para soluções de concentração acima de 10^{-3} mol l^{-1} .

Dessas aproximações, a primeira consiste em ter usado só o primeiro termo do desenvolvimento em série da exponencial que traduz a distribuição iónica. Para os electrólitos simétricos, na realidade, esse desenvolvimento é levado até aos termos de 2.^a ordem, mas estes anulam-se no prosseguimento do cálculo. STOKES (41) estudou a convergência destas séries e verificou que, para electrólitos mono-monovalentes, a convergência é bastante satisfatória, tendo tomado só o primeiro termo, no caso de soluções aquosas. Para soluções não aquosas a convergência é, em geral, menos satisfatória, porquanto a constante dieléctrica do solvente é, na maior parte dos casos, bastante inferior à da água e esta quantidade aparece em denominador no expoente, em (2.63). COATES e TAYLOR (42) mediram a variação de Λ com \sqrt{c} para 38 sais em ácido

cianídrico líquido e verificaram que ela é linear. Mas para os sais com iões de grandes dimensões a inclinação das curvas limites pode diferir das previstas pela teoria de ONSAGER até 30 %. Este exemplo é particularmente significativo em face da elevada constante dieléctrica do ácido cianídrico líquido.

O produto κa foi duas vezes tomado como igual a zero. A expressão de $\Delta X/X$ devida a ONSAGER, que apresentámos, foi deduzida com a introdução desta hipótese. No cálculo final do efeito electroforético voltámos a fazer uso dela. Na realidade, isto corresponde rigorosamente a considerar os iões como pontuais ou a diluição infinita, caso em que qualquer dos efeitos não está presente. Portanto ela é tanto mais verdadeira quanto menores forem as dimensões dos iões ou mais diluída for a solução.

No cálculo das forças que dão origem à componente da velocidade, correspondente ao efeito electroforético, foi unicamente considerada a acção do campo eléctrico exterior e desprezado o efeito de relaxação, ou seja não se considerou a acção, de segunda ordem, de um dos efeitos sobre o outro.

Inúmeras determinações experimentais têm sido realizadas no sentido de estudar a diminuição da condutibilidade equivalente por efeito do aumento da concentração das soluções e são conformes em mostrar que, a partir de concentrações da ordem de 10^{-3} mol l^{-1} , é necessária a introdução de novos termos na equação de ONSAGER para que ela possa traduzir os resultados experimentais.

SHEDLOVSKY (43) verificou, empiricamente, que para soluções mais concentradas de electrólitos fortes a quantidade Λ' definida por

$$\Lambda' = \frac{\Lambda + \sigma \sqrt{c}}{1 - \theta \sqrt{c}} \quad (2.93)$$

é uma função linear da concentração, o que é incompatível com a equação de ONSAGER. θ e σ são os coeficientes correspondentes aos efeitos de relaxação e electroforético na equação de ONSAGER. Nalguns dos sistemas estudados por este autor a lei linear não traduz a realidade experimental, mas a ela se ajusta uma expressão semelhante, com a introdução de novos termos

$$\frac{\Lambda + \sigma \sqrt{c}}{1 - \theta \sqrt{c}} = \Lambda^o + Bc + Dc \log c - Ec^2 \quad (2.94)$$

A falta de linearidade na variação de Λ' , definida por (2.93), com c , foi verificada também por GORDON para os halogenetos alcalinos, em metanol (44, 45), e por PRUE e SHERRINGTON para o perclorato de cério (9).

Estas conclusões experimentais mostram bem a necessidade de se limitarem as aproximações a introduzir na dedução de equações do tipo da de ONSAGER ou de até rever as hipóteses formuladas no seu estabelecimento, sempre que se queira prever ou descrever quantitativamente a variação da condutibilidade com a concentração, em soluções relativamente concentradas.

No estudo do efeito de relaxação, FALKENHAGEN e COL. (46) não introduziram a condição de o ião se assimilar a uma carga pontual, mas sim a uma esfera, e encontraram a expressão seguinte, mais complicada do que a que utilizámos e à qual se pode reduzir, se o ião for considerado como pontual

$$\frac{\Delta X}{X} = - \frac{e_0^2}{3ekT} \frac{q}{1+\sqrt{q}} \cdot \frac{\kappa}{(1+\kappa a)[1+\kappa a\sqrt{q} + \kappa^2 a^2/6]} \quad (2.95)$$

No estabelecimento desta equação foi introduzido, como condição de fronteira, o facto de a componente normal do movimento relativo dos dois iões se anular na superfície de contacto destes, que são tratados como esferas rígidas.

O uso desta equação em lugar da de ONSAGER que empregámos no nosso cálculo, e da expressão completa para as forças f_1 e f_2 permite obter como forma final para a equação que relaciona a variação da condutibilidade com a concentração

$$\Lambda = \Lambda^0 - (\theta\Lambda^0 + \sigma)\sqrt{c} + (aB\sigma + \theta\sigma + 1,707\Lambda_0 aB\theta)c - 2,707 a B\theta\sigma c^{3/2} + \dots \quad (2.96)$$

onde θ e σ são os coeficientes numéricos dos termos correspondentes ao efeito de relaxação e electrofórico e B é dado por $\kappa = B\sqrt{c}$. A forma desta equação fornece certa justificação à equação empírica de SHEDLOVSKY (2.94).

Recentemente FUOSS e ONSAGER (47, 48, 49) retomaram o assunto, partindo das concepções básicas de ONSAGER. Introduzindo agora um raio iónico médio $a/2$ e admitindo que o raio iónico influencia a distribuição de cargas, chegaram à expressão final

$$\Lambda = \Lambda^0 - Sc^{1/2} + Jc + Ec \log c \quad (2.97)$$

onde o coeficiente S do termo $c^{1/2}$ é o mesmo da equação de ONSAGER. J e E têm uma expressão analítica bastante complicada que envolve a temperatura absoluta, a constante dieléctrica, a viscosidade do solvente e a valência de cada ião e podem ser calculados a partir de 4 funções auxiliares.

A comparação directa desta equação com os dados da experiência é bastante difícil em função da complexidade analítica que envolve. No entanto, a validade da forma da equação foi confirmada num trabalho de ACCASCINA, KAY e KRAUS (50) para soluções em solventes de baixa constante dieléctrica. PRUE e SHERRINGTON (9) encontram boa concordância com esta equação para os sais estudados em dimetilformamida.

2.4 — VARIAÇÃO COM A TEMPERATURA

A condutibilidade aumenta com a temperatura, seja qual for a concentração das soluções. Também a variação da condutibilidade com a concentração é afectada pela temperatura. Admitindo que essa variação pode ser traduzida pela equação de ONSAGER (2.90) e (2.91) ou por qualquer das modificações teóricas ou empíricas que têm sido propostas, vê-se, claramente, a razão da influência da temperatura, pois os coeficientes que afectam as diferentes potências da concentração contêm, explicitamente, a temperatura e ainda a viscosidade e a constante dieléctrica que dela são dependentes, bem assim como a condutibilidade equivalente limite, que depende também da temperatura. BARNARTT (51) obteve uma equação que traduz a variação da condutibilidade específica com a temperatura, válida até certo limite da concentração, à qual chegou através de um certo número de aproximações destinadas a tornar mais simples a respectiva expressão matemática.

A utilidade de tal equação parece muito limitada, porquanto ela não exprime o coeficiente de temperatura da condutibilidade unicamente em função de parâmetros da solução. Na sua expressão está incluída também a variação da condutibilidade equivalente limite com a temperatura, a qual não é conhecida *a priori*. A sua determinação experimental implica uma avaliação da condutibilidade equivalente de soluções de diferentes concentrações, dentro do intervalo de temperaturas que se pretende estudar, e daí o coeficiente procurado para a condutibilidade específica podia ser deduzido directamente.

O modelo de PODOLSKY (35), a que atrás fizemos referência, permite considerar a variação da condutibilidade equivalente com a temperatura.

Pode escrever-se para o inverso da viscosidade do solvente uma equação análoga a (2.47), baseada em considerações paralelas, que será da forma

$$\phi^o = k_\phi L^2 e^{-\frac{\Delta G_o^*}{RT}} \quad (2.98)$$

onde k_ϕ é um factor de frequência que contém parâmetros caracterizantes da estrutura do líquido.

Dividindo ordenadamente (2.52), por (2.98) vem:

$$\frac{\lambda^o}{\phi^o} = \frac{\mathbf{F}}{\mathbf{N}h k_\phi} e^{\frac{r n_i \delta_i}{RT}} \quad (2.99)$$

Derivando, em ordem à temperatura, a forma logarítmica desta equação, obtém-se

$$\frac{\partial \ln(\lambda^o/\phi^o)}{\partial T} = \frac{\partial \ln(\mathbf{F}/\mathbf{N}h k_\phi)}{\partial T} + \frac{r}{(1+r)V_m} \frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial T} \quad (2.100)$$

onde se fez a substituição do produto $n_i \delta_i$ pelo seu valor, dado por (2.51), e se desprezou o termo $\mathfrak{H} \frac{\partial(r/(1+r)V_m)}{\partial T}$

que, presumivelmente, é muito pequeno.

O primeiro termo que figura no segundo membro de (2.100) não é nulo, porquanto em k_ϕ estão implícitos parâmetros de espaçamento característicos da estrutura do líquido, os quais, evidentemente, dependem da temperatura. PODOLSKY admite que esse termo deve ser

muito inferior ao que contém a derivada $\frac{\partial \mathfrak{H}}{\partial T}$, visto os

parâmetros de espaçamento da estrutura líquida serem menos sensíveis às variações de temperatura que a quantidade \mathfrak{H} , que está relacionada com a interacção entre os iões e as moléculas do solvente.

O modelo hidrodinâmico exige que a derivada $\frac{\partial \ln(\lambda^o/\phi^o)}{\partial T}$

seja nula para que se mantenha a constância traduzida pela regra de WALDEN. A anulação da derivada poderá resultar dum cancelamento mútuo dos dois termos que figuram no segundo membro de (2.100) ou de, na hipótese de o primeiro se reduzir praticamente a 0, também o segundo se anular. Esta última circunstância está longe de ser verificada experimentalmente, tal

como os resultados apresentados por PODOLSKY o mostram.

A variação da condutibilidade com a temperatura pode ser considerada a pressão ou a volume constante. Os resultados experimentais, apresentados por PODOLSKY, referem-se sempre à pressão constante de 1 atmosfera. Em face das incongruências de base do modelo hidrodinâmico, não parece previsível que a variação, estudada a volume constante, conduza a valores nulos da derivada, tal como a regra de WALDEN exige.

Podemos traduzir, de maneira geral, a variação da condutibilidade equivalente e da fluidez com a temperatura pelas equações

$$\Lambda^o = A_1 e^{-\frac{E_\Lambda}{RT}} \quad (2.101)$$

$$\phi^o = A_2 e^{-\frac{E_\phi}{RT}} \quad (2.102)$$

onde E_Λ e E_ϕ não são necessariamente independentes da temperatura.

As equações (2.101) e (2.102) podem ser escritas em forma logarítmica

$$\ln \Lambda^o = \ln A_1 - \frac{E_\Lambda}{RT} \quad (2.103)$$

$$\ln \phi^o = \ln A_2 - \frac{E_\phi}{RT} \quad (2.104)$$

A constância do produto $\Lambda^o \eta^o$ obriga a que seja satisfeita a seguinte condição

$$\ln \Lambda^o + \ln \eta^o = \ln A_1 - \ln A_2 + \frac{E_\phi - E_\Lambda}{RT} = c^{te} \quad (2.105)$$

a qual é verificada se $E_\phi - E_\Lambda = 0$. Não há qualquer razão que faça prever a verificação de tal condição, quer a pressão quer a volume constante.

Já dissemos que a equação (2.46) não pode ser comprovada de forma directa, por via experimental, mas a variação da condutibilidade equivalente com a temperatura pode ser comparada com a respectiva derivada que dela se deduz. Não se encontram publicados resultados sistemáticos em número suficiente que permitam fazer esta análise à luz das condições expressas por (2.56).

Acresce ainda o facto de a maior parte dos dados publicados se referirem a soluções aquosas. A estrutura particular do solvente não permite, de forma alguma, a generalização das conclusões obtidas. Seriam as soluções em solventes orgânicos muito mais úteis sob este aspecto se o desconhecimento dos números de transporte, em soluções orgânicas, não impedisse o desdobramento das condutibilidades moleculares nas duas parcelas iónicas. Desta forma uma verificação completa da teoria não é possível.

Grande número de determinações em soluções aquosas foram analisadas por OWEN (4), incluindo nove iões, no intervalo de 5 a 55°C. O conhecimento dos números de transporte permitiu calcular a condutibilidade iónica limite.

As energias de activação aparentes, calculadas pela equação (2.101), à pressão de 1 atmosfera, decrescem à medida que a temperatura aumenta. As curvas obtidas sugerem que essa variação se vai tornando menos acentuada quando a temperatura sobe, o que foi interpretado (52) como sendo o resultado do progressivo desaparecimento da estrutura característica da água. O movimento dos iões seria mais fácil num solvente menos estruturado.

Os trabalhos mais antigos que se relacionam com o estudo da variação da condutibilidade de soluções em solventes orgânicos, com a temperatura, foram resumidos por OGSTON (53), em 1936. Estão incluídos nesta revisão, além dos trabalhos do próprio autor, em metanol e etanol (4 a 25°C), os de WALDEN (54, 55), que utilizou estes dois álcoois e acetona entre 0 e 50°C, e os de MARTIN (56, 57), que usou o benzonitrilo como solvente.

Em todas as determinações experimentais a que estes trabalhos se referem foram usadas soluções de concentração elevada, não sendo possível a extrapolação para diluição infinita. Assim, o efeito interiónico não pode ser eliminado, o que impede a comparação com a teoria.

STERN e MARTELL (58) utilizaram a variação da condutibilidade equivalente com a temperatura, com o objectivo de calcular funções termodinâmicas a partir da modificação da constante de equilíbrio da formação de pares de iões e verificar as respectivas correlações com as forças operantes nas soluções electrolíticas. Empregaram soluções de sais de tetralquilamónio em cloretos de etileno e propileno e em dicloroetano, no intervalo de 5,7 a 35°C. As condutibilidades equivalentes foram extrapoladas para diluição infinita. Os

resultados não se mostraram suficientes para a estruturação de uma teoria da interacção ião solvente, mas revelaram uma série de regularidades no que respeita aos solventes e à extensão da cadeia hidrocarbonada dos iões. O estudo das constantes de equilíbrio da formação de pares de iões, em função da temperatura, já havia sido anteriormente realizado, entre -33 e 95°C, para soluções de nitrato e picrato de tetra-n-butilamónio em anisol (59), mas não foi utilizado para a interpretação de qualquer mecanismo, através do cálculo de funções termodinâmicas.

SEARS *et al.* (60) ocuparam-se da determinação da condutibilidade do brometo de lítio em metanol, a baixas temperaturas (-50 a 20°C). Representando graficamente o logaritmo da condutibilidade equivalente, em função do inverso da temperatura absoluta, obtiveram linhas que se aproximam muito de rectas e que como tal foram tomadas. A inclinação destas rectas é independente da concentração das soluções, incluídos os valores extrapolados para diluição infinita. Uma observação cuidadosa dos gráficos revela a existência de uma curvatura sistemática, que se opõe à constância da energia de activação.

Para a elaboração dos gráficos $\log \Lambda - 1/T$ foram usados, directamente, os dados experimentais, não tendo sido tomada em conta a variação da concentração com a temperatura. Tal aproximação, se bem que de pequena monta, não é legítima, pois o volume é factor de capital importância nos líquidos, por estar directamente ligado com os parâmetros característicos da estrutura.

SEARS (61) estudou também a condutibilidade do tiocianato de potássio e do iodeto de tetra-n-butilamónio em acetona, de -50 a 25°C. A orientação seguida neste segundo trabalho é análoga à do anterior e as conclusões paralelas. Tendo usado dois sais diferentes, verificou que a energia de activação calculada é independente da natureza destes e que coincide ainda com a que, no mesmo intervalo de temperatura, obtém para a fluidez. Esta regularidade, que uma análise cuidadosa dos resultados mostra não ser verdadeira, confirmaria a regra de WALDEN. Pode, apesar de tudo, concluir-se, de forma aproximada, que, para estes dois processos de transporte, a energia de activação aparente, a pressão constante, é fundamentalmente uma propriedade do solvente.

Difícil de interpretar é o facto singular de a energia de activação, que rigorosamente se pode calcular dos resultados de SEARS, ser crescente com a temperatura para o tiocianato de potássio.

Soluções em etanol de cloretos de cádmio e magnésio foram estudadas por GOLBEN e DAWSON (62) entre -70 e 20°C . Deste trabalho pode salientar-se a não verificação da regra de WALDEN, pois o produto $\eta\Lambda^{\circ}$ não é constante, nem sequer monótono. Tem um máximo a 0°C . A falta de constância do produto de WALDEN é, igualmente, verificada num trabalho de DAWSON *et al.* (63), que empregaram soluções de halogenetos alcalinos em *N* metilcetamida, de 30 a 60°C . O decréscimo do produto $\eta\Lambda^{\circ}$ com a temperatura é explicado pelas pequenas dimensões dos iões, em relação às moléculas do solvente. Estar-se-ia em presença de iões «anti-stokes». Conclusões semelhantes se encontram noutro trabalho de DAWSON (64), onde, como solventes, foram usadas amidas *N* alquilsubstituídas.

FRENCH e SINGER (65, 66) empregaram sais de tetralquilamónio dissolvidos em ésteres ftálicos (entre 25 e 45°C) com o objectivo de obter soluções em que as dimensões dos iões e das moléculas do solvente fossem semelhantes. Os resultados são interpretados à luz da teoria hidrodinâmica, que, no entanto, não pode explicar o facto de o produto $\eta\Lambda^{\circ}$ aumentar com as dimensões das moléculas do solvente.

BRUMMER e HILLS (67) estudaram, recentemente e de forma sistemática, soluções de diferentes sais em metanol e nitrobenzeno, entre 20 e 60°C . Embora os seus resultados não estejam extrapolados para diluição infinita, as soluções empregadas tinham concentrações suficientemente baixas para que pudesse ter sido feita uma análise comparativa com a teoria. Desta análise ressalta, entre outras consequências, o facto de a energia de activação, a pressão constante, ser função da temperatura, ao contrário da energia calculada, a volume constante, que dela é independente.

Destes trabalhos a que nos referimos, que não contêm um conjunto sistemático de dados, só podemos concluir da não constância da energia de activação, a pressão constante, e da incapacidade da teoria hidrodinâmica para interpretar a variação da condutibilidade equivalente com a temperatura.

2.5 — EFEITO DA PRESSÃO

Tal como acontece com a temperatura, as modificações da pressão a que as soluções se encontram sujeitas provocam alterações na sua condutibilidade. Ao modificar-se a pressão variam os parâmetros de espaçamento do líquido e, como consequência, as condições

em que os processos de transporte têm lugar. Entre eles figura a condutibilidade electrolítica.

A variação não é tão sistemática como com a temperatura. A condutibilidade decresce com o aumento de pressão, excepção feita às soluções aquosas, a temperaturas baixas, para as quais a condutibilidade equivalente aumenta com a pressão, até cerca de 1000 atm, diminuindo depois. Acima de 60°C a condutibilidade equivalente varia sempre no sentido inverso da pressão. Este comportamento particular das soluções aquosas deve-se à estrutura do solvente, que é destruída pelo aumento de pressão e que a temperatura elevada se encontra já fortemente atenuada. A mobilidade dos iões aumenta à medida que a água se vai tornando menos estruturada.

O tratamento de BARNARTT (51), que referimos em 2.4, como pretendendo traduzir a variação da condutibilidade com a temperatura, pode ser reproduzido de forma paralela para a variação com a pressão. Têm cabimento observações análogas àquelas que fizemos como crítica da equação obtida. Também o tratamento de PODOLSKY (35) pode ser aplicado à variação com a pressão, obtendo-se resultados formalmente análogos.

De forma paralela, a anulação da derivada $\frac{\partial \ln(\lambda^{\circ}/\phi^{\circ})}{\partial P}$

é exigida pela teoria hidrodinâmica. Com as aproximações anteriormente indicadas, a anulação desta derivada corresponderia à constância do coeficiente \mathfrak{H} da equação de JONES e DOLE (36). Não existem dados experimentais que permitam confirmar ou que contradigam tal invariância. No entanto, parece difícil aceitar, *a priori*, a independência do coeficiente \mathfrak{H} , da pressão, visto estar relacionado com a interacção entre os iões e as moléculas do solvente.

Não existem sequer dados experimentais em número suficiente para confirmar ou pôr em causa a regra de WALDEN, de forma directa, quando se processam modificações de pressão. Os dados obtidos em soluções aquosas, que são os mais numerosos, não servem para tirar conclusões de carácter geral, em virtude da estrutura própria do solvente que dá origem às particularidades atrás referidas. Em solventes não aquosos são muito poucas as determinações realizadas e não são conhecidos os números de transporte, a pressões diferentes da atmosférica. Na maior parte dos casos, os estudos foram feitos a uma única concentração ou, pelo menos, a um número de concentrações insuficiente para se obter a extrapolação para diluição infinita, o que impede a verificação directa de qual-

quer teoria do efeito da pressão sobre a condutibilidade.

BUCHANAN (68) e STRAUSS (69) mediram a condutibilidade equivalente de um certo número de soluções electrolíticas em água e metanol, até 12 000 atm. Usaram um número de concentrações suficiente para permitir a extrapolação para diluição infinita. Os resultados em metanol revelam um acentuado paralelismo entre os efeitos da pressão na viscosidade e na condutibilidade, que não é, no entanto, suficiente para confirmar a regra de WALDEN.

ELLIS (70, 71, 72) estudou o efeito da pressão até 3 000 atm na condutibilidade de soluções de ácidos e sais em água e em misturas de água e etanol. As suas determinações foram na maior parte efectuadas a 25°C. De entre as conclusões do seu estudo ressalta o facto de o efeito da pressão sobre a condutibilidade equivalente não ser praticamente afectado pela concentração, em soluções aquosas. Pelo contrário, quando usou misturas de água e etanol, teve oportunidade de verificar que a concentração das soluções influenciava o coeficiente de pressão para a condutibilidade. A concentração das soluções foi variada o suficiente para poder fazer extrapolações para diluição infinita.

BRUMMER (73) determinou o coeficiente de pressão da condutibilidade equivalente de soluções de vários sais em água, metanol e nitrobenzeno. As concentrações que empregou não foram em número suficiente para permitir a extrapolação para diluição infinita, mas foram suficientemente baixas para que o efeito interiónico não seja tão importante que possa modificar as conclusões a que chegou. Nas soluções em solventes orgânicos teve oportunidade de verificar que os logaritmos das razões entre as condutibilidades equivalentes à pressão P e à pressão atmosférica são uma função linear de P , para todas as temperaturas estudadas, entre 20 e 60°C. O efeito da pressão não se manifesta só no valor da condutibilidade equivalente, mas também na maneira como ela varia com a concentração. Na análise desta variação devemos considerar separadamente os electrolitos fortes e os fracos. Para os primeiros o efeito da pressão aparece através da variação da viscosidade e da constante dieléctrica, ambas aumentando com a pressão, e da condutibilidade equivalente limite, que diminui quando a pressão aumenta. Como consequência, o coeficiente do termo em $c^{1/2}$ na equação de ONSAGER diminui à medida que a pressão aumenta.

Para os electrolitos fracos, a este efeito se sobrepõe um outro: o grau de dissociação aumenta com a pressão

e, desta forma, o electrolito vai-se tornando mais forte. Embora não confirmado experimentalmente de forma completa, é legítimo supor que todos os electrolitos se podem comportar como fortes quando sujeitos a pressões suficientemente altas. Determinações experimentais realizadas em soluções aquosas e em solventes orgânicos (74) mostram que, efectivamente, a força dos electrolitos aumenta sempre com a pressão.

O interesse fundamental do estudo do coeficiente de pressão para a condutibilidade reside na análise da equação (2.46), no que respeita à derivada de λ^0 em ordem à pressão, a temperatura constante.

Derivando a forma logarítmica de (2.46), em ordem à pressão, a temperatura constante, obtém-se:

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda^0}{\partial P}\right)_T = 2 \left(\frac{\partial \ln L}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{RT} \left(\frac{\partial \Delta G_o^*}{\partial P}\right)_T \quad (2.106)$$

O volume de activação, ΔV^* , que representa a diferença entre os volumes molares do sistema no estado de activação e no estado inicial, é dado por:

$$\Delta V^* = \left(\frac{\partial \Delta G_o^*}{\partial P}\right)_T \quad (2.107)$$

De (2.106) e (2.107) tira-se, facilmente

$$\left(\frac{\partial \ln \lambda^0}{\partial P}\right)_T = \frac{2}{3} \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P}\right)_T - \frac{1}{RT} \Delta V^* \quad (2.108)$$

se atendermos a (2.55).

O volume de activação está mais directamente ligado à estrutura dos líquidos que a condutibilidade equivalente e, portanto, o seu cálculo, a partir da variação da condutibilidade equivalente com a pressão, permite a descrição deste processo de transporte em termos de um parâmetro fundamental.

O volume de activação pode ser decomposto em duas parcelas ΔV_1^* e ΔV_2^* (75). A primeira diz respeito à modificação do volume molecular quando se passa do estado inicial ao complexo de transição e a segunda à variação do volume do solvente necessária para acomodar o complexo de transição. É de admitir que para os processos de transporte ΔV_1^* seja muito inferior a ΔV_2^* , a não ser que exista uma forte solvatação e sejam as moléculas da envoltura que sofram essa variação de volume.

2.6 — ENERGIA DE ACTIVAÇÃO A PRESSÃO E A VOLUME CONSTANTE

A variação da condutibilidade equivalente com a temperatura pode ser considerada a pressão ou a volume constante.

É de admitir, *a priori*, que seja o processo isocórico o mais susceptível de fornecer dados de maior alcance para a interpretação do mecanismo da condutibilidade iónica e sua expressão em função de características fundamentais do líquido. Quando a temperatura é variada, a volume constante, não se modificam os parâmetros de espaçamento do líquido, sendo só alterada a energia cinética das moléculas ou iões. A pressão constante, as alterações de temperatura têm como consequência, além da variação da energia cinética, a modificação dos parâmetros de espaçamento.

As energias de activação aparentes a pressão e a volume constante são definidas, para a condutibilidade equivalente limite, pelas equações

$$E_P = RT^2 \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_P \quad (2.109)$$

$$E_V = RT^2 \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_V \quad (2.110)$$

ARRHENIUS (76) admitiu que as grandezas E_P e E_V eram independentes da temperatura. Fazendo a integração das equações (2.109) e (2.110), de acordo com esta hipótese, obtêm-se relações lineares entre o logaritmo da condutibilidade equivalente limite e o inverso da temperatura absoluta.

Não é necessário aceitar tal condição para estabelecer uma relação entre E_V e E_P . De resto, há um certo número de factos experimentais que evidenciam a variação da energia de activação isóbara com a temperatura. Para a interpretação da condutibilidade iónica, pelo menos do ponto de vista formal, o problema fundamental consiste em estabelecer o número e a natureza dos parâmetros independentes em função dos quais a condutibilidade equivalente limite deve ser expressa.

Este problema é comum a toda a cinética das reacções em solução.

Não havendo quaisquer razões que obriguem a pensar de forma contrária, pode admitir-se que duas variáveis são em número suficiente. Por analogia com tantos outros problemas da química física, a escolha dessas duas variáveis recai facilmente na pressão e temperatura.

Nessas condições, pode escrever-se

$$d \ln \Lambda^\circ = \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial P} \right)_T dP + \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_P dT \quad (2.111)$$

Mas nada impede que se considere também a condutibilidade equivalente limite como podendo ser expressa em função do volume e da temperatura. Nestas condições, seria

$$d \ln \Lambda^\circ = \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial V} \right)_T dV + \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_V dT \quad (2.112)$$

Como ambas as equações são válidas para qualquer variação de Λ° , podemos eliminar $d \ln \Lambda^\circ$ entre elas:

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_V dT &= \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_P dT + \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial P} \right)_T dP - \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial V} \right)_T dV \end{aligned} \quad (2.113)$$

Dividindo por dT e fixando-nos na condição de volume constante, obtém-se

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_P + \\ &+ \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial P} \right)_T \cdot \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V \end{aligned} \quad (2.114)$$

Tendo em atenção que

$$\left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V = - \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.115)$$

fica

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_V &= \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial T} \right)_P - \left(\frac{\partial \ln \Lambda^\circ}{\partial P} \right)_T \cdot \\ &\cdot \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P / \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \end{aligned} \quad (2.116)$$

Como os coeficientes de dilatação e de compressibilidade são definidos, respectivamente, por

$$\alpha' = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_P \quad (2.117)$$

e por

$$\beta' = - \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T \quad (2.118)$$

vem, finalmente, se atendermos a (2.109) e (2.110),

$$E_V = E_P + \mathbf{R}T^2 \frac{\alpha'}{\beta'} \left(\frac{\partial \ln \Lambda^0}{\partial P} \right)_T \quad (2.119)$$

Tendo presente a equação de estado

$$\left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T = T \left(\frac{\partial P}{\partial T} \right)_V - P \quad (2.120)$$

e a definição de pressão interna, nos líquidos

$$\pi = \left(\frac{\partial U}{\partial V} \right)_T \quad (2.121)$$

obtm-se, fazendo as necessárias substituições em (2.114),

$$E_V = E_P + (P + \pi) \mathbf{R}T \left(\frac{\partial \ln \Lambda^0}{\partial P} \right)_T \quad (2.122)$$

que é outra relação, tal como (2.119), entre as energias de activação aparentes a pressão e a volume constante. No estabelecimento das equações (2.119) e (2.122) não foram utilizados mais que os conceitos gerais da termodinâmica clássica, sem se ter feito intervir qualquer condição relacionada com o mecanismo da condutibilidade electrolítica. Podemos conjugar estas relações com os resultados obtidos no estudo do mecanismo cinético. A derivação em ordem à pressão da forma logarítmica de (2.46) permitiu estabelecer a equação (2.108), da qual nos servimos para traduzir, em função de outras quantidades, a derivada de $\ln \Lambda^0$ em ordem à pressão, a qual figura em (2.122).

Fazendo as substituições convenientes, obtém-se:

$$E_P = E_V + (P + \pi) \Delta V^* - \frac{2}{3} \mathbf{R}T \left(\frac{\partial \ln V}{\partial P} \right)_T (P + \pi) \quad (2.123)$$

Esta última equação põe claramente em evidência a diferença entre as duas energias de activação e que uma delas é muito mais complexa que a outra.

O último termo do segundo membro de (2.123) é, presumivelmente, muito inferior aos outros, pelo que a sua importância é restrita. O produto $\pi \Delta V^*$ traduz a variação da energia interna do sistema em consequência da variação de volume ΔV^* que sofre ao passar do estado inicial ao estado de activação. Como o ião se pode considerar praticamente incompressível, teremos de atribuir esta variação ao solvente. Paralelamente, $P \Delta V^*$ corresponde ao trabalho realizado pelo sistema contra a pressão exterior, quando tem lugar a variação

de volume ΔV^* . Nos líquidos, a pressão interna é muito elevada e, assim, o termo mais importante é o que corresponde ao produto $\pi \Delta V^*$.

Deste modo, as energias de activação a pressão e volume constante serão necessariamente diferentes, estando a segunda contida na primeira. O elevado valor da pressão interna nos líquidos justifica, amplamente, a necessidade de se fazerem determinações da energia de activação isócora, pois o valor encontrado a pressão constante será bastante diferente.

O critério da distinção entre as duas energias de activação foi aplicado por NEWITT e WASSERMANN (77) no estudo da cinética da dimerização do ciclopentadieno, tendo verificado que E_V e E_P , determinadas no intervalo de 1 a 300 atm, diferem apreciavelmente, tanto mais quanto mais baixa é a pressão. Constataram ainda que, enquanto a energia de activação e o pré-exponente da equação integrada de ARRHENIUS variam apreciavelmente, a pressão constante, o mesmo não acontece a volume constante. Daqui concluíram da vantagem do estudo destas reacções em condições isócoras para que as quantidades derivadas possam ter mais fácil expressão em termos de parâmetros fundamentais dos líquidos. JOBLING e LAWRENCE (78) mostraram, por considerações teóricas, que não se deve esperar uma relação linear entre o logaritmo da fluidez e o inverso da temperatura absoluta, a pressão constante, mas que essa relação é previsível a volume constante. Para justificar estas considerações basearam-se na equação de ANDRADE (79) e nos resultados da teoria dos estados de transição, aplicada à viscosidade (80). As determinações experimentais efectuadas confirmam estas previsões, mostrando ainda que são muito diferentes entre si as energias de activação determinadas a volume e a pressão constante. E_V apresenta-se como sendo muito sensível às variações de volume do sistema, traduzindo-se essa dependência pela relação

$$E_V = \frac{l}{(V - b)^2} \quad (2.124)$$

onde b é uma constante para cada líquido.

COLLINS (81) também verificou que no modelo cinético da viscosidade a energia de activação isócora é a quantidade que desempenha papel importante e não E_P , tanto mais que a energia de activação deduzida do coeficiente isobárico de temperatura é inconsistente com o mecanismo do processo de transporte. Para vários líquidos simples observou que os resultados experi-

mentais estão de acordo com as expressões que estabeleceu por via teórica. A difusão é outro processo de transporte que por este autor é citado como conduzindo a conclusões análogas.

O mecanismo da viscosidade foi também estudado por BONDÍ (82) à luz da teoria dos estados de transição, o qual verificou que a energia interessada se deve considerar dividida em duas parcelas, uma dizendo respeito à formação de lacunas e a outra ao transporte para as lacunas já formadas. No processo isócoro o número de lacunas é suposto manter-se constante e daí o menor valor da respectiva energia de activação. Também MACKENZIE (83) chegou a conclusões análogas, num estudo experimental da viscosidade. Verificou que a energia de activação a volume constante varia com o volume de forma muito sensível, o que, em sua opinião, limita a utilidade da determinação. Não nos parece razão suficiente para tal, tanto mais que no estudo de processos de transporte é este fenómeno que interessa sobremaneira, e não a formação de lacunas que o precede. A variação com o volume do sistema não pôde ser analisada de forma muito completa, tendo MACKENZIE encontrado a relação

$$E_V = \log A + \frac{B}{V_r} \quad (2.125)$$

onde A e B são constantes características de cada líquido e V_r a razão entre o volume molar nas condições da experiência e à temperatura de fusão (à pressão de 1 atm). Esta relação é bastante diferente da apresentada por JOBLING e LAWRENCE, (2.124).

Se bem que a viscosidade seja um processo de transporte com fortes analogias com a condutibilidade e todos estes trabalhos nos dêem indicações que facilmente podem ser aplicadas à condutibilidade, é particularmente interessante citar o trabalho de BOCKRIS *et al.* (84), que aplicaram considerações análogas ao estudo da condutibilidade em sais fundidos, dividindo a energia em duas parcelas, uma correspondente à formação de lacunas e outra às deslocações. Não apresentam resultados a volume constante por terem trabalhado só à pressão de 1 atm.

Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente, continuando nos dois próximos números da Rev. Port. Quím.. Para maior facilidade de consulta, porém, fornece-se já um glossário dos símbolos uais frequentemente usados e a lista da bibliografia.

GLOSSÁRIO

λ	coeficiente do termo em $c^{1/2}$ na equação de Jones e Dole.
A	dobro da frequência da oscilação de uma partícula numa célula de líquido.
A	pré-exponente da equação de Arrhenius.
a	diâmetro médio dos iões.
a	constante da célula.
\mathfrak{A}	coeficiente do termo em c na equação de Jones e Dole.
c	concentração molar.
D	coeficiente de difusão.
E_V	energia de activação aparente a volume constante.
E_P	energia de activação aparente a pressão constante.
e_0	carga do electrão.
F	Faraday.
ΔG_0^*	variação da energia livre de Gibbs associada à efectivação de um salto entre duas posições de equilíbrio; energia livre de activação (por mol).
ΔH_0^*	variação da entalpia associada a um salto entre duas posições de equilíbrio; calor de activação (por mol).
h	constante de Planck.
j	frequência dos saltos do ião de célula para célula.
K	condutibilidade específica.
k	coeficiente do termo em $c^{1/2}$ na equação de Onsager.
k_s	frequência com que o ião salta a barreira de potencial.
k	constante de Boltzmann.
L	distância entre duas posições de equilíbrio adjacentes no líquido.
m	massa do ião.
N	número de Avogadro.
P	pressão.
Q	energia necessária para que o ião possa sair da célula onde se encontra (por mol).
R	resistência das soluções.
R	constante dos gases.
r	raio dos iões.
ΔS_0^*	variação da entropia associada a um salto entre duas posições de equilíbrio; entropia de activação (por mol).
T	temperatura absoluta.
U	energia interna.
ΔU_0^*	variação da energia interna associada a um salto entre duas posições de equilíbrio (por mol).
u	mobilidade dos iões; velocidade adquirida quando se encontram submetidos à acção de um campo eléctrico de intensidade igual à unidade.
u^0	mobilidade absoluta dos iões; velocidade adquirida pelos iões sob a acção de uma força de módulo igual à unidade.
V	volume.
V_m	volume molar.
ΔV^*	volume de activação; variação do volume molar associada ao salto de uma posição de equilíbrio para a seguinte.
v	módulo da velocidade com que os iões se deslocam no líquido; por razões de simplificação, no texto, refere-se simplesmente por velocidade.
w	trabalho executado pelo campo eléctrico no transporte de um ião de uma posição de equilíbrio à seguinte.

X	intensidade do campo eléctrico.
t	tempo.
z	valência do ião.
α	grau de dissociação.
α'	coeficiente de dilatação térmica dos líquidos.
β'	coeficiente de compressibilidade dos líquidos.
ϵ	constante dieléctrica.
η	viscosidade.
κ	quantidade proporcional à força iónica.
Λ	condutibilidade equivalente molar.
Λ^0	condutibilidade equivalente molar limite (a diluição infinita).
λ	condutibilidade equivalente iónica.
λ^0	condutibilidade equivalente iónica limite (a diluição infinita).
π	pressão interna nos líquidos; $\left(\frac{\partial U}{\partial V}\right)_T$.
ϕ	fluidez da solução.
ϕ^0	fluidez do solvente.

BIBLIOGRAFIA

- Stokes, G. G., *Trans. Camb. Philos. Soc.*, **8**, 287 (1845).
- Walden, P., *Z. Phys. Chem.*, **55**, 207 (1906).
- Kraus, C. A., *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **51**, 789 (1949).
- Owen, B. B., *J. Chim. Phys.*, **49**, C72 (1952).
- Sutra, G., *J. Chim. Phys.*, **43**, 189 (1946).
- Sutra, G., *J. Chim. Phys.*, **43**, 205 (1946).
- Sutra, G., *J. Chim. Phys.*, **43**, 279 (1946).
- Walden, P., Birr, E. J., *Z. Phys. Chem.*, **153A**, 1 (1931).
- Prue, J. E., Sherrington, P. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1795 (1961).
- Ulich, H., *Trans. Faraday Soc.*, **23**, 388 (1927).
- Bockris, J. O'M., «Modern Aspects of Electrochemistry», Vol. 1, Butterworths, London (1954), p. 63.
- Robinson, R. A., Stokes, R. H., «Electrolyte Solutions», Butterworths, London (1959), p. 124.
- Darmois, E., *J. Chim. Phys.*, **43**, 1 (1946).
- Born, M., *Z. Phys.*, **1**, 221 (1920).
- Walden, P., Ulich, H., *Z. Phys. Chem.*, **107**, 228 (1923).
- Fuoss, R. M., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **45**, 807 (1959).
- Berns, D. S., Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 1321 (1961).
- Accascina, F., Petrucci, S., *Ricerca Sci.*, **30**, 1164 (1960).
- Cunningham, E., *Proc. Roy. Soc.*, **83A**, 357 (1910).
- Millikan, R. A., *Phys. Rev.*, **21**, 217 (1923).
- Millikan, R. A., *Phys. Rev.*, **22**, 1 (1923).
- Polissar, M. J., *J. Chem. Phys.*, **6**, 833 (1938).
- Ulich, H., Eucken-Wolf's, «Hand- und Jahrbuch der chemischen Physik», Vol. 6, Akademische Verlags, Leipzig (1933), p. 224.
- Glasston, S., Laidler, K. J., Eyring, H., «The Theory of Rate Processes», McGraw-Hill, New York (1941), p. 552.
- Eyring, H., Henderson, D., Ree, T., «Second Symposium on Thermophysical Properties», Paper 30, Princeton Univ. (1962).
- Lindemann, F. A., *Z. Phys. Chem.*, **110**, 394 (1924).
- Magnus, A., *Z. Phys. Chem.*, **174A**, 262 (1935).
- Frenkel, J., *Z. Phys.*, **35**, 652 (1926).
- Einstein, A., *Ann. Phys.*, **17**, 549 (1905).
- Stearn, A. E., Eyring, H., *J. Phys. Chem.*, **44**, 955 (1940).
- Bockris, J. O'M., Kitchener, J. A., Ignatowicz, S., Tomlinson, J. W., *Trans. Faraday Soc.*, **48**, 75 (1952).
- Stearn, A. E., Eyring, H., *J. Chem. Phys.*, **5**, 113 (1937).
- Ref. 24, p. 196.
- Bockris, J. O'M., Crook, E. H., Bloom, H., Richards, N. E., *Proc. Roy. Soc.*, **255A**, 558 (1960).
- Podolsky, R. J., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4442 (1958).
- Jones, J., Dole, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **51**, 2950 (1929).
- Arrhenius, S. A., *Z. Phys. Chem.*, **1**, 631 (1887).
- Debye, P., Hückel, E., *Phys. Z.*, **24**, 185 (1923).
- Ref. 12, p. 76.
- Onsager, L., *Phys. Z.*, **28**, 277 (1927).
- Stokes, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4563 (1953).
- Coats, J. E., Taylor, E. G., *J. Chem. Soc.*, 1245 (1936).
- Shedlovsky, T., *J. Am. Chem. Soc.*, **54**, 1405 (1932).
- Butler, J. P., Shift, H. I., Gordon, A. R., *J. Chem. Phys.*, **19**, 752 (1951).
- Jervis, R. E., Muir, D. R., Butler, J. P., Gordon, A. R., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2855 (1953).
- Falkenhagen, H., Kelbg, G., *Z. Elektrochem.*, **58**, 653 (1954).
- Fuoss, R. M., Onsager, L., *J. Phys. Chem.*, **61**, 668 (1957).
- Fuoss, R. M., Onsager, L., *J. Phys. Chem.*, **62**, 1339 (1958).
- Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 3163 (1958).
- Accascina, F., Kay, R. L., Kraus, C. A., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **45**, 804 (1959).
- Barnartt, S., *J. Chem. Phys.*, **21**, 908 (1953).
- Bockris, J. O'M., Discussão na Ref. 4.
- Ogston, A. G., *Trans. Faraday Soc.*, **32**, 1679 (1936).
- Walden, P., Ulich, H., *Z. Phys. Chem.*, **114**, 297 (1924).
- Walden, P., Laun, F., *Z. Phys. Chem.*, **114**, 275 (1924).
- Martin, A. R., *J. Chem. Soc.*, 3270 (1928).
- Martin, A. R., *J. Chem. Soc.*, 530 (1930).
- Stern, K. H., Martell, A. E., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1983 (1955).
- Bien, G. S., Fuoss, R. M., Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **56**, 1860 (1934).
- Sears, P. G., McNeer, R. L., Dawson, L. R., *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 269 (1955).
- Sears, P. G., Wilhoit, E. D., Dawson, L. R., *J. Phys. Chem.*, **60**, 169 (1956).
- Golben, M., Dawson, L., *J. Phys. Chem.*, **64**, 37 (1960).
- Dawson, L. R., Sears, P. G., Graves, R. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 1986 (1955).
- Dawson, L. R., Graves, R. H., Sears, P. G., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 298 (1957).
- French, C. M., Singer, N., *J. Chem. Soc.*, 1424 (1956).
- French, C. M., Singer, N., *J. Chem. Soc.*, 2428 (1956).
- Brummer, S. B., Hills, G. J., *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1823 (1961).
- Buchanan, J., Hamann, S. D., *Trans. Faraday Soc.*, **49**, 1425 (1953).

69. Hamann, S. D., Strauss, W., *Disc. Faraday Soc.*, **22**, 70 (1956).
70. Ellis, A. J., *J. Chem. Soc.*, 3689 (1959).
71. Clark, R. J. H., Ellis, A. J., *J. Chem. Soc.*, 247 (1960).
72. Ellis, A. J., Anderson, D. W., *J. Chem. Soc.*, 1765 (1961).
73. Brummer, S. B., (Thesis), London (1960).
74. Hamann, S. D., Strauss, W., *Trans. Faraday Soc.*, **51**, 1684 (1955).
75. Evans, M. G., Polanyi, M., *Trans. Faraday Soc.*, **31**, 875 (1935).
76. Arrhenius, S., *Z. Phys. Chem.*, **4**, 226 (1889).
77. Newitt, D. M., Wassermann, A., *J. Chem. Soc.*, 735 (1940).
78. Jobling, A., Lawrence, A. S. C., *Proc. Roy. Soc.*, **206A**, 257 (1951).
79. Andrade, E. N. C., *Philos. Mag.*, (VII), **17**, 497 (1934).
80. Ref. 24, cap. IX.
81. Collins, F. C., *J. Chem. Phys.*, **26**, 338 (1957).
82. Bondi, A., *J. Chem. Phys.*, **14**, 591 (1946).
83. MacKenzie, J. D., *J. Chem. Phys.*, **28**, 1037 (1958).
84. Bockris, J. O'M., Crook, E. H., Bloom, H., Richards, N. E., *Proc. Roy. Soc.*, **255A**, 558 (1960).
85. Stokes, R. H., *J. Phys. Chem.*, **65**, 1277 (1961).
86. Gross, P. F., *Monatsh. Chem.*, **86**, 712 (1955).
87. Felici, N., *Compt. Rend.*, **249**, 654 (1959).
88. Taylor, E. G., Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 1731 (1947).
89. Witschonke, C. R., Kraus, C. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2472 (1947).
90. Cheshko, F. F., Bydylo, L. K., Naumenko, V. P., Shevchenko, O. I., *J. Appl. Chem. U. S. S. R.*, **34**, 872 (1961).
91. White, H. J., *Rev. Sci. Instrum.*, **6**, 22 (1935).
92. Walden, P., Ulich, H., Buch, G., *Z. Phys. Chem.*, **123**, 438 (1926).
93. Hirsch, E., Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1018 (1960).
94. Lind, J. E., Zwolenik, J. J., Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1557 (1959).
95. «International Critical Tables», Vol. 3, McGraw-Hill, New York (1928), p. 29.
96. Kuss, B., *Z. Angew. Phys.*, **4**, 201 (1952).
97. Gibson, R. E., Loeffler, O. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **61**, 2515 (1939).
98. Jones, G., Bollinger, D. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 280 (1935).
99. Jones, G., Christian, S. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 272 (1935).
100. Nicol, J. C., Fuoss, R. M., *J. Phys. Chem.*, **58**, 696 (1954).
101. Ref. 12, p. 97.
102. Hamann, S. D., «Physico-Chemical Effects of Pressure», Butterworths, London (1957), p. 122.
103. Bridgman, P. W., *Proc. Am. Acad. Arts Sci.*, **76**, 71 (1948).
104. Zisman, W. A., *Phys. Rev.*, **39**, 151 (1932).
105. Rosen, J. S., *J. Chem. Phys.*, **30**, 547 (1959).
106. Mikhailov, I. G., Savina, L. I., Feofanov, G. N., *Vestnik Lenin. Univ., Ser. Fiz. Khim.*, **12**, 25 (1957).
107. Perman, E. P., Urry, W. D., *Proc. Roy. Soc.*, **126A**, 44 (1929).
108. Tait, P. G., «Physics and Chemistry of the Voyage of H. M. S. Challenger», Vol. 3, part IV, H. M. Stationery Office, London (1888).
109. «International Critical Tables», Vol. 7, McGraw-Hill, New York (1930), p. 217.
110. «International Critical Tables», Vol. 6, McGraw-Hill, New York (1929), p. 82.
111. Ref. 12, p. 127.
112. Fuoss, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **57**, 488 (1935).
113. Shedlovsky, T., *J. Franklin Inst.*, **255**, 739 (1938).
114. Kuss, E., *Erdöl u. Kohle*, **6**, 266 (1953).

SUMMARY

The various models that have been used to describe the limiting ionic conductance are criticized and the kinetic one is adopted. The experimental section covers the evaluation of the temperature and pressure coefficients of conductance of tetraalkylammonium salt solutions in nitrobenzene. With these coefficients thermodynamically significant parameters were calculated and the values compared with the theory.

NOTAS

VARIAÇÃO DO COEFICIENTE DE TEMPERATURA DOS CONTADORES G. M. COM O TRATAMENTO TÉRMICO

Entre os factores externos que sabemos terem influência no comportamento dos contadores G. M. encontra-se a temperatura.

Temos tido, várias vezes, necessidade de fazer determinações da actividade de amostras radioactivas a diferentes temperaturas. A dificuldade tem sido sempre torneada fazendo uso de um padrão que é medido nas mesmas condições da amostra, referindo-se a actividade desta como uma fracção da do padrão.

Encontrando-se na literatura vários estudos da influência da temperatura sobre os patamares dos contadores G. M. (1, 2, 3) e tendo em atenção os resultados a que os respectivos autores chegaram, pensámos que seria de

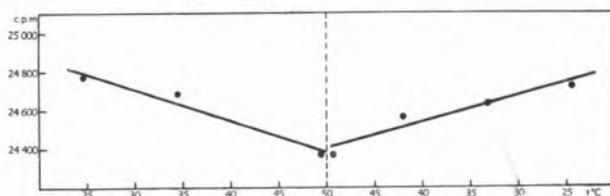


Fig. 1 — Curva obtida com o tubo n.º 15049, quando submetido a variação de temperatura para um ciclo completo.

interesse averiguar o comportamento do coeficiente de temperatura para as contagens registadas. Construímos para isso um termóstato de ar, regulado por um termorregulador de tolueno, em que a temperatura era mantida constante a menos de 0,1°C. No centro do termóstato colocámos o castelo de chumbo que incluía o tubo.

A fonte radioactiva era constituída por uma amostra de acetato de uranilo, que, uma vez colocada em posição, não mais foi deslocada, para não se alterarem as condições geométricas.

O tubo contador estava ligado a um sistema de contagem convencional colocado no exterior.

Estudámos 5 tubos Philips tipo 18 514 com enchimento de néon, árgon e halogénio, adquiridos num período de alguns anos, mas que, devido aos números de fabrico, se podiam dividir em 3 séries. Todos eles apresentavam,

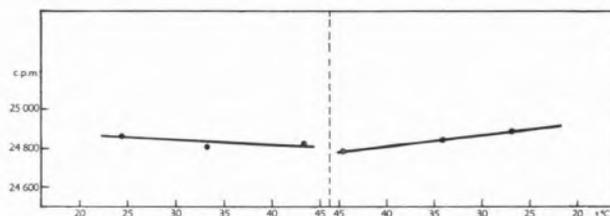


Fig. 2 — Curva obtida com o tubo n.º 15061, quando submetido a variação de temperatura para um ciclo completo.

à temperatura de 25°C, um patamar com cerca de 100 V de comprimento e uma inclinação de cerca de 0,02% V⁻¹, excepto um dos tubos que já tinha um longo período de trabalho.

O intervalo de temperaturas escolhido estava compreendido entre 25 e 45°C, tendo as medidas sido feitas em duas fases, uma ascendente e outra descendente, a valores intervalados de 10°.

Sempre que foi necessário substituir um contador ou alterar a temperatura do termóstato, esperou-se cerca de 12 horas antes de efectuar nova determinação de actividade, para que a homogeneidade e constância de temperatura no sistema estivessem asseguradas.

Para a determinação do número de impulsos por unidade de tempo registado pelo detector, fez-se, a cada temperatura, uma série de 75 contagens de 2 minutos (integrando cerca de 25 000 impulsos em cada) e a partir delas determinámos o valor médio e o desvio-padrão.

Calculámos os coeficientes de temperatura e, comparando os valores obtidos, verificámos que não havia reprodutibilidade entre as duas fases do ciclo, excepto para o tubo com o número de série 15 049.

Para um dos tubos, o n.º 8 927, procedemos por vários ciclos consecutivos e também, neste caso, verificámos que não havia concordância entre os valores obtidos numa mesma fase do ciclo, apresentando-se o coeficiente de temperatura com diferentes sinais.

Não possuímos, até agora, dados experimentais suficientes que nos permitam dar uma interpretação para estas observações, mas parece-nos que a explicação dada por CHAIKOVSKII (4) e PEEVA e KARATOTEVA (5, 6, 7) para a alteração das curvas características dos contadores de *self-quenching* pode ser aplicável. Admite-se que têm lugar fenómenos de adsorção física e química com formação de compostos irreversíveis e deposição sobre as paredes interiores do contador, alterando o equilíbrio inicial dos gases de enchimento.

As figs. 1 e 2 mostram o comportamento de dois tubos da mesma série, os n.ºs 15 049 e 15 061, que não tinham sido submetidos a qualquer experiência anterior, no laboratório.

Estes contadores apresentavam curvas características idênticas e o tratamento a que foram submetidos foi o mesmo. A fig. 3 dá conta do comportamento do tubo n.º 8 927, com o qual se fizeram 3 ciclos consecutivos, repetindo-se as condições experimentais anteriores.

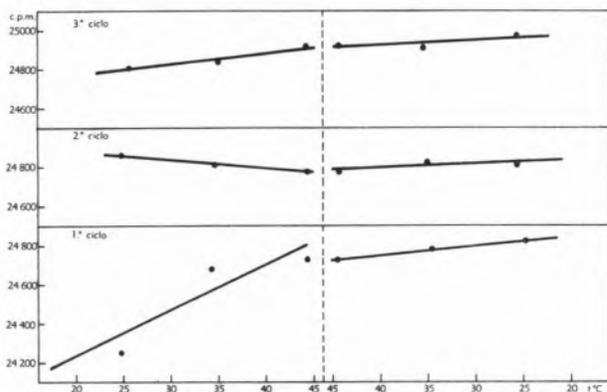


Fig. 3 — Curva obtida com o tubo n.º 8927, quando submetido a 3 ciclos consecutivos, efectuados nas mesmas condições.

Parece-nos, pois, podermos concluir que as contagens obtidas com um tubo contador depois de ter sido sujeito a variações de temperatura da ordem das dezenas de grau centígrado não devem ser comparadas com outras obtidas, em condições idênticas, antes da respectiva variação.

BIBLIOGRAFIA

1. Korff, S. A., Spatz, W. D. B. e Hilberry, N., *Rev. Sci. Instr.*, **13**, 127 (1942).
2. Joshi, C. P., *Indian J. Phys.*, **27**, 393 (1953).
3. Pusi, S. P. e Gill, P. S., *Indian J. Phys.*, **30**, 70 (1956).
4. Chaikovskii, V. G., *Pribory i Tekh. Eksp.*, 65 (1959).

5. Peeva, A. e Karatoteva, T., *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.*, **11**, 359 (1958).
6. Peeva, A. e Karatoteva, T., *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.*, **14**, 15 (1961).
7. Peeva, A. e Karatoteva, T., *Compt. Rend. Acad. Bulgare Sci.*, **14**, 337 (1961).

MARIA LUSA BARREIRA

Centro de Estudos de Física Nuclear (I. A. C.)
Comissão de Estudos de Energia Nuclear — Lisboa
Recebido 9 Julho 1963

SUR DES COMPLEXES FORMÉS ENTRE CERTAINS METAUX LOURDS ET DES OXACIDES OPTIQUEMENT ACTIFS

La possibilité de doser des sels d'uranyle et de molybdène en présence de l'acide D-tartrique (1) et d'augmenter la faible activité optique de celui-ci et celle de l'acide L-malique par la présence de ces métaux (2) et aussi du tungstène nous a porté à reprendre des travaux antérieurs sur des complexes hypothétiques, formés entre ces composés (3).

En représentant les pouvoirs rotatoires observés en fonction du quotient stoechiométrique métal/acide hydroxylé, nous avons obtenu une courbe à deux branches. La première, avec des valeurs ascendentes de $[\alpha]$, doit

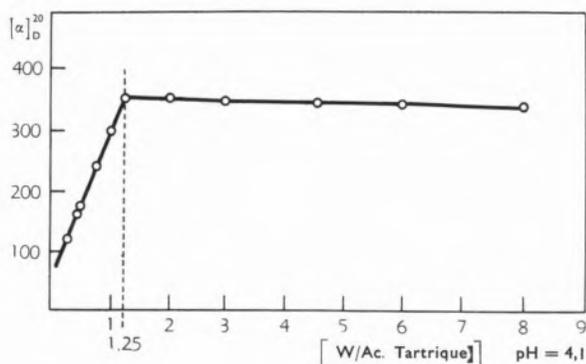


Fig. 1

correspondre à la formation du complexe en présence, encore, d'un excès de l'oxacide. Cette branche permet

le dosage du métal, les activités optiques étant connues en fonction des concentrations métalliques (graphique rectilinéaire de calibration). Par la seconde branche, révélant des valeurs constantes de $[\alpha]$ et, par conséquent, un excès du métal présent, on peut parvenir à la détermination polarimétrique des oxacides mentionnés.

Nous avons employé de l'acide tartrique, malique et lactique, en présence du molybdate d'ammonium, de l'acetate d'uranyle et du tungstate de sodium. L'influence de la variation du pH est importante. Pour ce dernier, par exemple, nous avons obtenu avec l'acide D-tartrique la courbe de la figure, indiquant un pouvoir rotatoire maximum de $[\alpha] = 360^\circ$, à $pH = 4,1$; $[W/\text{acide tartrique}] = 1,25$.

Dans les autres cas nous avons obtenu les valeurs rotatoires suivantes (maxima):

Tableau I

$[\alpha]_D^{20}$	Quotient	pH
340°	$\frac{U}{\text{Ac. tartrique}} = 2$	2,8
450°	$\frac{U}{\text{Ac. malique}} = 2,5$	2,8
675°	$\frac{Mo}{\text{Ac. tartrique}} = 3,25$	3,1
750°	$\frac{Mo}{\text{Ac. malique}} = 3,9$	3,1

BIBLIOGRAPHIE

1. Haas, W. et Faber, H., *Z. anal. Chem.*, **193**, 89 (1963).
Haas, W. et Faber, H., *Z. anal. Chem.*, **195**, 177 (1963).
2. Jacobsohn, K., *Biochem., Z.* **243**, 1 (1931).
Jacobsohn, K., Pereira, F. B. et Tapadinhas, J., *Biochem. Z.*, **254**, 7 (1932).
Jacobsohn, K. et Azevedo, M. D., *Comp. Rend. Soc. Biol.*, **149**, 1823 (1955).
3. Jacobsohn, K. et Tapadinhas, J., *Bull. Soc. Chim. Biol.*, **14**, 31 (1942).
Jacobsohn, K., *Rev. Port. Quim.*, **1**, 1 (1958).

KURT JACOBSON

M. D. AZEVEDO

Laboratoire de Chimie de la Faculté des Sciences et
Institut Rocha Cabral, Lisbonne
Travail subventionné par la
«Fundação Calouste Gulbenkian»
Recebido 5 Dez. 1963

UM PRECURSOR DA QUÍMICA MACROMOLECULAR NA ESCOLA POLITÉCNICA

O autor deste artigo não é adepto da história das ciências, mas, há dias, o estudo de problemas macromoleculares colocou-o à frente de indicações acerca dum centenário da Química portuguesa, da maior actualidade. Encontrou na *Introduction to Polymer Chemistry*, de JOHN K. STILLE, da Universidade de Iowa (E. U. A.), edição de 1962, a seguinte observação acerca da estrutura dos polímeros e da covalência como ligação interatómica: «Generally colloidal aggregates of simple molecules were formulated and, in order to account for end groups, cyclic monomers and dimers were depicted. Only LOURENÇO correctly described polyethylene glycol and polyethylene succinate as $HO-(C_2H_4O)_n-H$ and $[-OCH_2-CH_2OCO-CH_2-CH_2CO-]$. These materials were accurately described as having different degrees of condensation (molecular weight range). However, these ideas were lost with time, and later...». STILLE salienta a seguir que só em 1920 STAUDINGER e em 1929 CAROTHERS teriam reconhecido o estado polimolecular, devendo mencionar-se igualmente os estudos com raios X de MEYER e MARK sobre a teoria que atribui alta massa molecular à matéria em causa.

Procurando na literatura citada os trabalhos indicados por STILLE, verifica-se facilmente⁽¹⁾ que se trata de originais de AGOSTINHO VICENTE LOURENÇO, da Escola Politécnica de Lisboa, a quem assim se presta homenagem cem anos depois. Esses trabalhos figuram, por exemplo, nos *Compt. Rend.*, 51, 365 (1860) e nos *Ann. Chim. et Phys.*, 67, 257 (1863). No nosso país, em que o culto da história das ciências é, às vezes, exagerado, não se tem salientado devidamente o valor destes trabalhos, nem sequer em estudos dedicados ao 1.º Centenário da Escola Politécnica, o que não é de admirar, visto que só há pouco surgiu realmente a era da Química macromolecular.

Nos trabalhos de AGOSTINHO VICENTE LOURENÇO não se trata de experiências realizadas de colaboração com

WURTZ ou com BUNSEN, em cujos laboratórios AGOSTINHO VICENTE LOURENÇO foi hóspede recebido com toda a consideração devida a um colega distinto, mas sim de ensaios efectuados em Lisboa.

Não seria muito construtivo descrever aqui os processos clássicos, então revolucionários, com os quais LOURENÇO chegou a obter os derivados polietilénicos acima mencionados; o que importa é ter este autor reconhecido tratar-se de compostos macromoleculares com ligações interatómicas por covalência. Embora não tenha ainda recorrido a estes termos técnicos, o leitor não pode ter dúvida acerca da lucidez do espírito deste precursor da Química moderna, mesmo no que respeita ao problema do mecanismo da policondensação (*condensations successives*), da importância dos radicais e dos monómeros polifuncionais (*composés polyatomiques*).

Deve mencionar-se, igualmente, o escrúpulo com que o nosso compatriota cita os seus contemporâneos célebres, como DUMAS, BERTHELOT, WURTZ, etc., parecendo ser a definição da *formule rationnelle* e da *condensation* da autoria de LOURENÇO.

Não menos impressionantes são as descrições minuciosas das experiências, nas quais chega a mencionar já algumas propriedades características dos compostos polimoleculares em causa.

É com verdadeiro entusiasmo que presto homenagem a este cientista que nasceu na Índia Portuguesa em 1822. O seu *curriculum vitae* é descrito por ACHILLES MACHADO, no VIII fascículo, dedicado aos mestres da Escola Politécnica, por ocasião do seu 1.º centenário.

KURT JACOBSON

(1) É curioso notar que as nossas bibliotecas são realmente ricas em revistas e livros antigos, quando actualmente faltam as verbas para a literatura moderna.

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

REUNIÃO DE JULHO

No anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa reuniu-se no dia 16 de Julho de 1963 a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Dr. KURT JACOBSON. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Usou depois da palavra o Sr. Prof. Eng. BERNARDO JEROSCH HEROLD, que falou sobre «Evolução e perspectivas da química dos carbenos», relatando a evolução que tem tomado o estudo do metileno e de outros derivados do carbono «divalente», os quais receberam ultimamente o nome de carbenos.

Esta conferência constou de duas partes: a primeira sobre o metileno e a segunda sobre os restantes carbenos. Na primeira, o Prof. HEROLD citou as experiências que diversos investigadores têm realizado para provar a existência do metileno nas reacções de decomposição do diazometano e do ceteno e as experiências de HERZBERG tendentes a esclarecer a natureza do estado fundamental dessa partícula. Tratou depois das várias reacções do metileno com outras moléculas, à luz dos resultados de HERZBERG. Na segunda parte focou várias reacções de formação de outros carbenos e algumas das suas propriedades, salientando a importância dos trabalhos de W. von E. DOERING que abriram novos horizontes à síntese de anéis com três átomos.

O Prof. BERNARDO HEROLD terminou esta conferência de revisão da literatura sobre carbenos chamando a atenção para o facto de este assunto, na sua aparência puramente teórico, ter enriquecido a Química Orgânica com numerosas reacções aplicáveis à síntese de novos compostos, alguns dos quais certamente virão a ter importância industrial. Este último facto foi ilustrado pela contribuição que ultimamente têm dado a este campo laboratórios de investigação de empresas industriais.

1.^a REUNIÃO DE OUTUBRO

No anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa reuniu-se no dia 15 de Outubro de 1963 a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do

Sr. Prof. Dr. KURT JACOBSON. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Foram admitidos como sócios os Srs. Dr.^a MARIA CELESTE TAVARES DE LEMOS, agente técnico de Engenharia MARIA DA GRAÇA LOURENÇO FONSECA, Eng. JACQUES PESSOA ROLÃO, JOÃO DUARTE DE ALMEIDA e Eng.^a MARIA CÂNDIDA CASTELO TRIGO DE ABREU. Seguidamente usou da palavra o Sr. Eng. CARLOS EDUARDO BORGES FLORÊNCIO, que apresentou uma comunicação intitulada «Corrosão e protecção». Começou por definir corrosão segundo a norma da C. I. T. C. E. (Comissão Internacional de Termodinâmica e Cinética Electroquímicas), passando seguidamente ao estudo da importância económica da corrosão e fazendo referência aos tipos de corrosão, química e electroquímica, e aos modos como ela se apresenta (uniforme e localizada). Citou as causas e leis da corrosão química, assim como as causas e tipos de corrosão electroquímica. Depois de indicar os principais factores influentes na corrosão, fez uma apresentação do estudo electroquímico deste fenómeno, com o diagrama de Pourbaix e curvas de polarização.

Fez depois referência às diferentes técnicas de protecção e aos inibidores. Definiu seguidamente protecção catódica, assunto sobre o qual apresentou algumas considerações. Quanto a utilização de revestimentos protectores, justificou a necessidade de preparação das superfícies antes da aplicação de revestimentos metálicos e orgânicos, os quais descreveu sucintamente.

A terminar a sua comunicação, o Eng. BORGES FLORÊNCIO descreveu resumidamente os estudos actualmente em curso no Laboratório de Electroquímica e Corrosão do Instituto Nacional de Investigação Industrial.

2.^a REUNIÃO DE OUTUBRO

No anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa reuniu-se no dia 29 de Outubro de 1963 a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa), sob a presidência do Sr. Prof. Dr. KURT JACOBSON. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Foi em seguida admitida como sócia a Sr.^a Eng.^a MARIA FERNANDA LOPES DE CASTRO.

Entrando-se na ordem do dia, foi apresentado o filme «Corrosion in action» como complemento da conferência realizada na sessão do dia 15 de Outubro de 1963 pelo Sr. Eng. CARLOS EDUARDO BORGES FLORÊNCIO, após o que foi encerrada a sessão.

UNIVERSIDADE DO PORTO

ABERTURA DO ANO ESCOLAR

Durante a sessão solene de abertura do ano escolar de 1963-1964 na Universidade do Porto, o prof. ANTÓNIO DE MENDONÇA MONTEIRO, da Faculdade de Ciências, proferiu a seguinte oração:

*SOBRE A EVOLUÇÃO HISTÓRICA
DO PENSAMENTO CIENTÍFICO*

NÓTULAS INTERPRETATIVAS

A designação que o uso consagrou de «oração de sapiência» é a lição de abertura dum ano escolar universitário.

É sob este ângulo que esta tem de ser ouvida.

Esta lição contém o que eu diria na primeira aula dum curso de História e Filosofia da Ciência, curso que eu, como vogal da Comissão da Reforma das Faculdades de Ciências, propus que figurasse, no 5.º ano, no plano de estudo de todas as licenciaturas, com excepção da licenciatura em Matemática.

Esta excepção é facilmente justificável aceitando a definição de GIBBS: a matemática é uma linguagem. Esta definição está na linha dum pensamento que, principiando em PITÁGORAS, passa por PLATÃO e LEIBNIZ e atinge, na actualidade, o Bourbakismo.

Encarada assim, o lugar próprio dela é nas humanidades, mas humanidades com uma característica importantíssima, e esta é o forte auxílio que elas prestam à Ciência.

Não podem restar dúvidas a ninguém de que o actual espectacular progresso da ciência, resultado da aplicação do método experimental, só foi possível com o emprego conjunto da poderosa linguagem matemática.

Isto cria para esta uma situação de alta responsabilidade.

Sendo assim, a licenciatura em Matemática terá de servir não só a Matemática em si, mas também o mais apropriadamente possível as outras licenciaturas.

Oxalá que este ponto, de excepcional importância para o futuro da ciência portuguesa, focado pelo Conselho Escolar da minha Faculdade, em parecer recente, seja tomado em conta na reforma que se avizinha.

Cursos equivalentes ao que foi proposto existem em Universidades estrangeiras.

No ensino superior português a sua falta é notória.

Talvez seja esta a razão por que o Instituto de Alta Cultura promoveu, no ano escolar transacto, a realização, em Coimbra, dum curso desta índole, regido pelo Prof. ΗΟΟΥΚΑΣ, da Universidade Livre de Amesterdão, que é especialista nesta matéria.

Se a minha memória não falha, na Universidade do Porto já se fez uma tentativa neste sentido, mas que não chegou a concretizar-se. Houve a ideia de realizar na Faculdade de Ciências um curso livre sobre este assunto, tendo como prelector o falecido Prof. LEONARDO COIMBRA.

A lição que se vai dar é programática e, por isto mesmo, nela se afloram ideias e se põem a nu algumas traves mestras que permitam o ataque dos problemas que o curso comporta, em aulas posteriores.

Os historiadores chamam «milagre grego» a um surto de civilização que se localizou geográficamente nas margens de parte do Mediterrâneo oriental e que ocorreu entre o ano 650 antes da nossa era até meados do século V, depois de Cristo. Neste lapso de tempo, a parte mais importante cobre 650 anos, isto é, desde a sua origem até ao ano 300 antes de Cristo e desde esta data até ao início do século I da nossa era.

Estes dois períodos constituem no milagre grego as épocas helénica e helenística ou alexandrina.

Os últimos 400 anos são a época greco-romana.

Os documentos que chegaram às nossas mãos permitiram reconstituir, na parte fundamental, a fisionomia desta civilização.

É ponto comum de todos os estudiosos que se dedicaram a este fim a admiração, sem limites, pelas conquistas que o pensamento humano realizou, em tão curto espaço de tempo.

Há autores que justificam esta admiração dizendo que na história da civilização da humanidade, guardada a relatividade das coisas, não há época igual a esta porque uma grande parte do que hoje nos alimenta, quer material quer espiritualmente, tem a sua origem no milagre grego.

Sem os Gregos talvez não tivéssemos nem gramática, nem lógica, nem matemática, nem direito, nem medicina, nem astronomia, nem arte dramática, conclui RIVAUD quando desenvolve a tese de que quase todos os nossos conhecimentos os devemos aos Gregos. Isto equivale a afirmar que o pensamento humano posterior à Antiguidade Clássica foi, no decorrer dos anos, influenciado pelo pensamento grego.

Sem dúvida que assim é, como se verá.

O carácter verdadeiramente extraordinário do milagre grego, realizado em tão curto espaço de tempo, levou, recentemente, os estudiosos desta época da história a formularem a seguinte interrogação: não terá havido uma civilização pré-helénica, fonte vivificadora da civilização helénica?

Dados arqueológicos parecem demonstrar a existência naquelas paragens duma civilização anterior, bastante evoluida, remontando a 1 500 antes de Cristo.

Este facto parece-me, contudo, sem interesse para a explicação do milagre grego. É que é tão denso o seu conteúdo, que a sua localização uns séculos atrás não pode diminuir o extraordinário brilho que dele emana.

O milagre grego não é um milagre de tempo, mas sim um milagre duma propriedade intrínseca da inteligência grega, que é ser soberana na especulação.

Esta propriedade intrínseca da inteligência grega é atribuída por alguns a uma miscigenação, dizendo que o milagre grego é um milagre de sangues misturados.

Neste particular, os dados colhidos e que levaram à conclusão da existência duma civilização pré-helénica sustentam esta hipótese porque vieram mostrar que os Gregos do ano 650 antes de Cristo eram uma raça compósita em que se misturou o sangue dos naturais com o sangue dos Aqueus de Homero, dos Dórios e dos povos orientais.

Ocorre-me aqui uma analogia.

Até nisto o Português é homem do Renascimento, porque desde a fundação da sua nacionalidade advogou sempre a multirracalidade.

O caso da nossa Goa é explicável dentro deste quadro: minúsculo

bocado de terra de civilização luso-indiana, cheia de cor, em presença duma civilização tipicamente ráctica e em nítida decadência. Brillhava demais para que pudesse ser suportada.

Por isto desabou sobre ela o princípio do mais forte, mas, tal qual como sucedeu à Grécia com a ocupação romana, este princípio domina-a mas não a pode matar, terrível vingança do espírito contra a força.

O grego culto é um sonhador.

Só no fim do período helénico é que PLATÃO conseguiu acrescentar ao paganismo dos Gregos e das civilizações antecedentes a ideia de um único Zeus, rei dos deuses e dos homens.

E como, até esse momento, a função principal das crenças gregas, isto é, da sua mitologia, misto do divino e da matéria, era explicar os processos da Natureza em termos compreensíveis para que o Homem se sentisse à vontade no Mundo (1), não admira que neste clima não surgisse princípio limitador da capacidade de realização da inteligência humana, e, assim, ei-los a voarem a alturas nunca mais atingidas, em busca do absoluto.

É certo que isto não é regra geral. TALES de Mileto é exemplo de excepção a ela, mas as suas ideias hibernaram quase 350 anos, até ao aparecimento de ARISTÓTELES.

No domínio prático do saber, o essencial para uma vida material sem dificuldades estava adquirido, o que permitia ao Grego, na região a que SÓFOCLES chama a mais deliciosa da terra, pela doçura do clima e harmonia das belezas da Natureza, pensar e sonhar. As indústrias de primeira necessidade, tais como a fição, a tecelagem, a cerâmica e a metalurgia, as práticas agrícolas, a domesticação de animais e a sua utilização, a construção em pedra, a navegação, etc., são aquisições anteriores à História (2).

No momento da eclosão do milagre grego a humanidade já era detentora de largo cabedal de conhecimentos, quer espirituais quer materiais, que lhe vinham da pré-história e das civilizações orientais.

As civilizações orientais, e destas particularmente a grande civilização egípcia, desenvolveram e elevaram a um alto nível estes conhecimentos utilitários.

Os Egípcios eram fiandeiros, tecelões e tintureiros eméritos. Em vários museus da Europa encontram-se produtos da indústria têxtil egípcia, preciosos de factura e com tintos que o rodar dos séculos não fez esmorecer.

Há verdadeiras obras de arte, de ourivesaria e joalheria egípcias. Os Egípcios retiravam das cinzas dos vegetais o carbonato de potássio para afinar os metais. A purificação do ouro e da prata por copelação era operação corrente e perdeu-se o segredo, por eles possuído, que permitia tornar maleável o antimónio, considerado hoje por nós como o protótipo dos metais quebradiços. Como construtores civis, levantaram monumentos cheios de grandiosidade, cujas ruínas causam hoje autêntico espanto a quem as contempla. Estas construções não se podem conceber só com o emprego de mão-de-obra servil, isto é, sem o uso duma técnica evoluída.

Neste particular o Grego ultrapassou-os. Substituiu a grandiosidade pela harmonia.

Parece que o Grego teve a intuição de que o sentimento da harmonia é o que melhor distingue o homem do irracional.

É a este sentimento que eles devem — e nisto nunca foram ultrapassados — terem sido incomparáveis artistas.

Deve-se também ao Egípcio, segundo muitos historiadores, a maravilhosa invenção da moeda, que facilita a troca dos bens materiais e, com esta, os contactos pessoais, em que se podiam também permutar ideias.

Mas não é só no campo material que a civilização egípcia é grande — no espiritual também. A sua mitologia sobreleva em beleza e eficiência a dos Gregos. O carácter comum dos deuses egípcios é a bondade. Os deuses egípcios eram entidades benfazejas, que velavam pelo homem e estavam sempre prontas a protegê-lo. A bondade aproxima os que a recebem dos que a dão e por isto HERÓDOTO podia afirmar, e com razão, que os Egípcios eram os homens mais religiosos que existiam.

Enternece o culto que o Egípcio tinha pelos mortos: acreditava na eternidade da alma em plena paz para os justos e na sua condenação e aniquilação para os pecadores.

A confissão negativa que a alma tinha de fazer quando comparecia no tribunal de Osíris mostra o elevado grau de austeridade moral em que este povo viveu.

Este paganismo é a antítese da mitologia grega, prenhe de deuses, querelando no Olimpo, com todos os defeitos da condição humana e nenhuma das suas virtudes. Verdade seja que para os pensadores gregos esta concepção mitológica era motivo de espanto e de escândalo e que eles sempre contrariaram, mas também é verdade que eles próprios nunca se libertaram totalmente dela. Mas o que distingue fundamentalmente o paganismo grego do paganismo egípcio é aquilo a que chamarei a *interferência do humano no divino*, que existe no primeiro e está ausente no segundo, e que é ajudada e mesmo justificada pelo antropomorfismo do politeísmo grego.

É esta interferência que permite perceber as palavras de XENÓFANES de Colofónia: não oferecia dúvida que o Grego fizera os deuses segundo o seu próprio modelo.

Na evolução religiosa do pensamento grego, cujo zénite é atingido com PLATÃO, é natural que o paganismo egípcio exercesse uma influência decisiva.

Todos os historiadores são unânimes em afirmar que o conhecimento egípcio é muito completo; também todos os historiadores concordam em que este conhecimento se reduz a um aglomerado de factos sem ligação entre si. Isto quer dizer que os historiadores sustentam a opinião de que o conhecimento egípcio, ainda que muito elevado, não ultrapassou a fase do empirismo. O conhecimento egípcio constitui, assim, nestas opiniões, um catálogo de regras e receitas sem o fio condutor do racionalismo para que possa ser considerado ciência.

Esta afirmação parece-me totalmente errada, porque o conhecimento egípcio é enformado por um pensamento racionalista. A afirmação não basta. É necessária demonstração — e esta vou tentar fazê-la.

A necessidade primária de conservar a vida levou os Egípcios a cultivarem em alto grau dois ramos importantes do saber humano — a Medicina e a Agronomia e, com esta, a Agrimensura. Todos os documentos que possuímos mostram que no Egipto houve uma medicina de alto nível. Há papiros — os mais importantes são o de EDWIN SMITH, datado de 2 000 antes de Cristo, e o de EBERS, datado de 1 600 antes de Cristo — que depois de decifrados se mostraram autênticos tratados de medicina e há figuras atribuídas a 2 500 antes de Cristo que mostram que o

Egípcio fazia cirurgia, no que certamente era ajudado pelos conhecimentos de anatomia adquiridos em consequência da prática de embalsamamento dos mortos. O papiro descoberto por EDWIN SMITH é notável por descrever e diagnosticar por ordem, a partir da cabeça, as principais doenças, indicando os remédios apropriados e a probabilidade de cura (2).

A concepção etiológica dos Egípcios era muito simples: espíritos malignos fixando-se no organismo provocavam a doença. Talvez a negação do descanso às almas dos pecadores estivesse no fundo desta ideia e os espíritos malignos fossem estas nas vascas da destruição.

A terapêutica comportava duas partes: a expulsão dos espíritos malignos do corpo com a ajuda dos deuses benfeitores — daí a prática dos exorcismos — e o emprego da farmácia, para colocar no lugar próprio aquilo que aqueles tinham deslocado; a ideia de convalescença enxerta-se aqui — representa o tempo necessário para este efeito.

Esta terapêutica leva à conclusão, verificada pelos historiadores, de que os médicos eram simultaneamente sacerdotes e que os templos eram também escolas de medicina. É que eram os sacerdotes, pela sua vida e formação, os que mais facilmente entravam em contacto com as divindades protectoras e, assim, melhor conheciam o exorcismo a aplicar.

Na opinião de DAMPIER, a terapêutica desta medicina espalhou-se largamente pelo Mundo, chegando à Grécia talvez através de Creta, e, da Grécia e Alexandria, passou em épocas posteriores à Europa Ocidental, vivendo assim em época muito afastada da civilização que a gerou, o que prova à evidência a sua altura. Quanto à Agronomia, a parte que nos importa aqui notar é que os Egípcios sabiam que eram as cheias do Nilo que lhes fecundavam a terra e lhes destruíam as marcas dos campos, que depois os agrimensores tinham de repor, o que os obrigava a usar a aritmética e a geometria. A periodicidade das cheias do Nilo explicava-se pela vontade dos deuses benfazejos, que assim evitavam que o povo percesse de fome.

Um pouco de reflexão sobre tudo o que se acabou de expor autoriza as seguintes conclusões: os Egípcios praticavam em elevado grau a observação, como prova o papiro SMITH, e aos fenómenos ligavam a ideia de uma causa: por exemplo, a doença era produzida por um espírito maligno. O princípio de causalidade atribuído a LEUCIPO, que viveu muitos séculos mais tarde — nada sucede sem uma causa, mas tudo por uma causa e necessariamente — e que é uma faceta do racionalismo, está presente no pensamento egípcio. Ele é o fio condutor que permite transformar em ciência aquilo que os historiadores chamam o aglomerado dos conhecimentos egípcios.

O Grego acabará por completar esta ciência, porque é com ele que se inicia a fase do criticismo.

É certo que se não descobriu documento egípcio em que conste o princípio de causalidade. Não se pode afirmar que se não venha a descobrir, mas o que ninguém pode contestar é que o Egípcio o aplicou. Quem sabe se para o Egípcio este princípio da causalidade era considerado *princípio instintivo*, atributo da inteligência humana e que, por isto mesmo, não precisava de definição?

Todos os autores, explícita ou implicitamente, são concordes em aceitar que a definição do milagre grego se faz pela seguinte proposição: *pela primeira vez na história da humanidade o pensa-*

mento humano afirma que todo o universo é natural e potencialmente explicável pelo saber ordinário e pela investigação racional. O pensamento grego entronca, como é natural, no pensamento de civilizações anteriores, mas o pensamento específico da proposição não nasce da civilização egípcia, porque o germe criador do milagre grego não é o racionalismo, que ele herdou do pensamento egípcio, mas sim o criticismo, a que sujeitou não o princípio de causalidade, mas sim aplicações deste princípio. Este criticismo levou o Grego a tomar de início esta atitude mental interrogativa: aceite o princípio da causalidade, haverá uma só causa de todos os fenómenos ou, dada a complexidade destes, várias causas?

A sua tendência para a generalização levou-o bastante mais longe: estas causas sensoriais, e que se verificam, são últimas ou efeitos de outras causas, o que levou naturalmente ao problema da causa ou das causas últimas.

A isto pode juntar-se que explicar é encontrar uma imagem material ou intelectual. Ora o conceito de imagem é inseparável da ideia de modelo. E assim surge novo problema: a imagem concebida pelo humano é ou não idêntica ao modelo, que é a realidade? Este é o problema da imagem e do modelo.

A questão foi encarada por TALES de Mileto e por PITÁGORAS, praticamente contemporâneos, mas por vias totalmente opostas. TALES ataca a questão usando o método dedutivo, fugindo desde logo à dificuldade dos problemas da causa ou das causas últimas e da imagem e do modelo, estabelecendo nitidamente a diferença entre a matéria e o divino, criando assim para o humano um domínio de trabalho em que a imagem é modelo e a causa pode ser a última.

TALES, tal qual como nós hoje, compreendeu que a Ciência não se pode ocupar da realidade última e que esta só faz a representação da Natureza tal qual ela se apresenta ao espírito humano. Daqui que as nossas ideias e as nossas imagens só são reais nesta representação ideal do Mundo (1).

Para o ataque dos problemas recomenda insistentemente a observação, porque é ela que pode fornecer os elos da cadeia com que o raciocínio joga para a sua resolução.

A experiência para ele é fonte de factos para observação.

É claro que para aplicar o raciocínio dedutivo foi obrigado a procurar uma axiomática natural. Um dos princípios desta axiomática é um princípio conservativo e é equivalente ao princípio da conservação da massa de LAVOISIER.

A referência que a História nos deixou, de ser um dos sete sábios da Grécia, leva a concluir que usou o seu método com prudência e eficiência, e que, posto a ridículo por se consagrar à investigação desinteressada, mostrou, com um exemplo frisante, que a Ciência é fonte de riqueza: prevê condições meteorológicas favoráveis em determinado ano, contrariamente à opinião dos seus contemporâneos, compra por baixo preço a floração da oliveira, que todos lhe vendem por estarem convencidos que a colheita em azeitona seria fraca, acerta na previsão e realiza fortuna.

Podem parecer estranho que se afirme que TALES usou o método dedutivo, que só mais tarde foi enunciado. O facto é absolutamente possível e sem esta possibilidade não se podem compreender as ideias do itinerante de Mileto, porque o método dedutivo é uma aplicação do princípio de causalidade ao mundo das ideias, quando se considera um efeito simultaneamente causa de outro.

Totalmente diferente é a atitude mental do pensador de Crotona, que não quer fugir aos problemas da imagem e do modelo e da causa ou causas últimas.

PITÁGORAS afirma que o pensamento concebe o modelo e as causas e que o papel da observação é modesto, pois se limita a verificar a exactidão do pensamento.

Talvez seja neste enunciado que se encontra a raiz do pensamento de PARMÉNIDES de que os sentidos não podem conduzir à verdade, que só o pensamento pode revelar. É que pode suceder que a imagem que se encontra não coincida com o modelo que o pensamento gerou.

PARMÉNIDES, levando ao extremo a especulação tipicamente grega, acaba por afirmar: só o pensamento é real, só ele existe verdadeiramente.

PITÁGORAS e PARMÉNIDES levam-nos a DEMÓCRITO, a SÓCRATES e a PLATÃO; TALES de Mileto conduz-nos a ARISTÓTELES.

DEMÓCRITO, com a sua teoria atômica, atacou o problema da matéria e da causa última, aceitando que só por intermédio dos sentidos não era possível atingir a realidade total, pelo que «os átomos, fortes na sua simplicidade, não tinham causa, existiam desde a eternidade e nunca foram destruídos».

Ainda que a doutrina de DEMÓCRITO esteja bastante próxima das concepções do século XIX sobre a constituição da matéria, o certo é que o problema da causa última a invalidou, quando se considera como um todo.

Os atomistas de DEMÓCRITO intemperadamente aplicaram a teoria a problemas da vida e da consciência que continuam sem explicação em termos de mecânica; acreditavam que, depois deles, não havia mais mistérios, cegos para o grande mistério subjacente a toda a existência e que a envolve, mistérios nem por isso menos profundos hoje do que quando a teoria atômica foi formulada pela primeira vez (1).

SÓCRATES considerava o espírito não a única realidade, mas o único objecto digno de estudo e defendia a supremacia deste, pois que é ele que apreende as verdadeiras formas ou ideais para que os objectos sensíveis não faziam mais do que tender. Neste esquema o caso do problema da imagem e do modelo, que levaram PARMÉNIDES a afirmar que os sentidos não podem conduzir à verdade, pode encontrar justificação.

A teoria do realismo de PLATÃO, que é figura desastrosa na história da Ciência — condenava radicalmente a experiência, porque era ímpia e uma arte mecânica vil — é, possivelmente, o desenvolvimento desta ideia socrática.

ARISTÓTELES é um erudito e um investigador científico e nestes campos ninguém o ultrapassou no período helénico. A sua cultura excedeu em muito a dos outros pensadores gregos. Os escritos que deixou, feitos por ele ou redigidos por outros segundo a sua exposição oral, com vocabulário de extraordinária precisão e rigor técnico, orientados num sentido sistemático e de síntese, são uma verdadeira enciclopédia de todo o saber desta época.

Se PLATÃO é cognominado de divino, ARISTÓTELES tem direito ao cognome de eminente.

O seu pensamento científico é nitidamente milesiano, porque se desenvolve segundo as suas regras, ainda que com ferramenta mais apurada.

Onde ARISTÓTELES se revela como investigador de elevada categoria é no campo da biologia; a este observador sagaz e meti-

culoso, e que pratica a experiência para aumentar o seu material de observação, não escapou todo o partido que podia tirar do estudo das analogias, que lhe permitiam classificações e que serviam de apoio para usar na Ciência o método indutivo, que ele apurou com a sua lógica formal, e que considerava como um preliminar necessário à verdadeira ciência de tipo dedutivo tal qual como TALES a concebeu.

São múltiplas as imagens que nos deixou do mundo humano. Em linguagem de hoje, diremos que juntava a prática à teoria.

Esta atitude mental de ARISTÓTELES teve na sua obra contrapartida. É conhecida a fraqueza característica do método indutivo na ciência grega, que se explica pela tendência que os Gregos tinham para a especulação. ARISTÓTELES não fugiu a esta conclusão.

Em certos passos dos seus estudos, partindo de poucos factos à sua disposição, passava de um salto às mais largas generalizações, para obter as premissas que lhe permitiam, através da silogística, chegar à conclusão, mas esquecendo que a lógica silogística é muitas vezes inútil para a ciência experimental, em que a descoberta real, e não a prova formal das premissas aceites, é aquilo que se procura (1).

Como grego que era, tentou as grandes sínteses. O seu universo era geocêntrico, com a terra esférica. Rejeitou a teoria atômica de DEMÓCRITO e com esta rejeição foi levado à concepção do pesado e do leve como qualidades materiais essenciais — que, na Renascença, GALILEU provou ser falsa — e formulou a teoria das qualidades primárias essenciais sobre o problema da matéria. Esta concepção só pode perceber-se se aceitarmos a divisão do elemento espírito que faz parte da dualidade espírito-matéria, sempre presente no pensamento grego, em espírito com vida e espírito inanimado. São espírito inanimado as qualidades essenciais primárias, que, juntas em proporções variáveis ao substrato de essência uniforme de PARMÉNIDES, formam as diferentes qualidades da matéria. O calórico e o flogisto de STHAL são revivescências desta doutrina.

Com ARISTÓTELES termina o período helénico da história da civilização e o pensamento científico deste período pode resumir-se em pouco: *racional e crítico, com tendência pronunciada para a metafísica. Certos pensadores limitaram esta tendência, servindo-se para este efeito da observação. Não se pode dizer que neste período estivesse totalmente ausente a experiência, mas esta foi usada como fonte de factos para a observação. Faltou ao espírito grego a intuição de que a experiência podia servir para obter por outra via a imagem que a observação lhe tinha dado. Esta ideia só devia nascer 1500 anos mais tarde, com ROGÉRIO BACON e sobretudo, depois, com GALILEU.*

É chegado o momento de se procurarem a causa ou causas por que o pensamento grego se bifurcou logo de início em duas direcções diametralmente opostas: a via milesiana e a via pitagórica.

Penso que é essencialmente só uma. É aquilo a que já chamei a interferência do humano no divino, ausente em TALES e presente em PITÁGORAS, ideia justificada pela essência e antropomorfismo da mitologia grega.

A célebre expressão que é o argumento de autoridade — o mestre disse — da escola dos pitagóricos, usada evidentemente para resolver uma questão, mostra que PITÁGORAS ou se julgava

um Deus ou julgava estar tão próximo e em contacto com Ele que tinha na mão a última palavra, e isto o levava a desprezar a observação e a só dar foros de cidadania ao pensamento. Esta atitude mental de PITÁGORAS levou-o a não fazer distinção entre os dois ramos do saber humano cujas raízes são essencialmente diferentes: a Ciência e as Humanidades. A Ciência, como a Física, a Química e a Biologia, contém o saber de que o homem é prisioneiro e que este pode conhecer e explicar, *mas não criar*.

As Humanidades, como a Linguística e a História, *são criações do homem*.

É porque fez História, e História autêntica, e não se envergonha, antes se orgulha dela, a razão principal por que Portugal quer ficar em África.

Enquanto África era a grande aventura, enquanto em África se morria de fome, de sede e de febres, enquanto a nossa presença em África era sobretudo humanitária, não interessou nem despertou demasiado os apetites de ninguém.

Só quando os progressos da ciência actual, de que Portugal é um dos principais pioneiros, criaram ao Branco boas condições de vida em África e salvaram a raça negra da destruição é que o humanitário metodista estrangeiro começou a aliar os seus esforços aos esforços daqueles — Brancos, Negros e Asiáticos — que nos querem subtrair aquilo que criámos praticando o preceito do Divino Mestre, isto é, ganhando o pão com o suor do rosto cavando na vinha do Senhor.

O homem usa muitas vezes a palavra para esconder o seu pensamento.

Esta a única razão, a única, por que nos aréopagos internacionais se começou a falar nos ventos da História.

A influência da obra gigantesca de ARISTÓTELES foi enorme em todo o mundo civilizado da época e das épocas que lhe sucederam, incluindo a Idade Média.

A autoridade de ARISTÓTELES era indiscutível. Foi ARISTÓTELES quem condenou um dos grandes pensadores do Renascimento. E digo assim, porque, dada a atitude que URBANO VIII assumiu perante GALILEU depois da sua condenação, é-se levado a concluir que esta é mais obra de sectarismo científico do que de intolerância religiosa.

O sentimento de admiração sem limites pode levar a más consequências. ARISTÓTELES era milesiano, mas os aristotélicos, iluminados por aquele sentimento, adquiriram espírito pitagórico: o mestre disse e GALILEU estava em oposição a ARISTÓTELES.

Infelizmente, este sectarismo existiu e existe ainda. Foi ele que condenou à loucura, em pleno século XIX, o médico húngaro SEMMELWEIS, que, tendo descoberto a origem infecciosa da febre puerperal, recomendava no parto processos anti-sépticos da sua autoria, mas que os grandes especialistas de Viena rudemente combateram; foi ele que levou BERTHELOT, sem dúvida o maior químico francês do século XIX, positivista convicto, a usar a influência política que tinha, e que era muita, para se proibir que no ensino secundário em França se ensinasse a teoria atómica.

FILIFE e ALEXANDRE passaram à história como construtores de um império, mas não é só a isto que eles devem que o seu nome esteja gravado a letras de ouro na história da civilização: foram também mecenas do Saber. É natural que este último facto não se pudesse produzir sem o primeiro, mas para a história

do desenvolvimento da civilização foi mais operante terem protegido a Ciência do que terem feito a conquista do Império Persa.

O rude macedónio que era FILIFE ilustrara o filho ALEXANDRE, tendo-lhe dado para mestre ARISTÓTELES, que incutiu no real discípulo o gosto e a ideia das vantagens do saber. Aliás, o terreno devia ser propício, porque a falange macedónica, instrumento principal da conquista, era um modelo de engenho e saber na arte da guerra.

A expedição militar de ALEXANDRE à Ásia é também uma expedição científica. Foi acompanhada por géometras, filósofos e naturalistas. Este contacto dos homens do saber com um mundo inteiramente novo, e que levou ao desenvolvimento da observação e reflexão, tem capital importância para o período alexandrino.

ALEXANDRE lançou as bases da construção de Alexandria, cidade que para o seu mundo devia representar no domínio intelectual o mesmo que Atenas representava para a Grécia, com a evidente vantagem de proporcionar fácil ligação entre o Ocidente e o Oriente, devido à sua situação geográfica.

ALEXANDRE não levou a cabo a sua obra porque morreu com 33 anos e os seus generais fizeram a partilha do império. O Egipto coube a PTOLOMEU, que continuou a obra de ALEXANDRE. É sobre a égide deste primeiro PTOLOMEU e de seu filho, também PTOLOMEU, que os estudiosos de toda a parte do Mundo formam em Alexandria o maior centro de cultura da Antiguidade Clássica. Este centro de cultura é centro de ensino e também centro de investigação.

É uma Universidade moderna em toda a plenitude da sua essência.

Fundam um Museu em que os estudiosos que nele trabalham são principescamente pagos, com a única condição de fazerem progredir o saber.

Mandam construir duas grandes bibliotecas, nas quais as obras de ARISTÓTELES formavam o núcleo, e chegam a reunir nelas perto de 700 000 manuscritos. Desta biblioteca preciosíssima, uma das maravilhas do Mundo, o maior monumento de homenagem à intelectualidade feito pelo homem, foi destruída grande parte pelos Romanos durante o cerco de Alexandria e o que restou foi quase aniquilado, não se sabe se acidental se deliberadamente, pelos Árabes, em 640. A destruição desta biblioteca foi uma das maiores catástrofes da história da humanidade, porque contribuiu certamente para atrasar em alguns séculos o progresso do movimento científico.

Não admira que, com estas condições excepcionais, Alexandria passe a ser lugar procurado por estudantes e professores. Os próprios sábios que lá não habitam, como o célebre ARQUIMEDES de Siracusa, estão em estreitas relações com ela.

Esta Escola de Alexandria é uma tentativa séria da organização do saber.

O pensamento científico da Escola de Alexandria é pensamento aristotélico, e para nos convenceremos disto basta olhar a sua alquímica. O alquímico alexandrino não era nem um louco nem um charlatão. Experimentava, de acordo com a teoria da matéria de ARISTÓTELES, e assim descreve, com pormenores, a transmutação do ferro em cobre, quando mergulha o primeiro numa solução de sulfato de cobre, e a transmutação do chumbo em prata, quando faz a copelação dum chumbo argentífero.

A alquímica é altamente responsável pelo descrédito que a

Ciência teve na Idade Média. Certamente que nessa época se praticava alquímica como devia ser, mas a maioria dos seus cultores eram homens habilidosos e sem escrúpulos, de modo que aquela adquiriu as feições de puro charlatanismo. A ideia da possibilidade da transmutação dos metais não nobres em ouro e prata estimulava muito esta intrujice. Este ponto de vista é confirmado pelo facto de já em 292 da nossa era o imperador DIOCLECIANO ter mandado queimar todos os livros sobre o assunto.

O ponto fraco do uso do raciocínio indutivo durante o período helénico resulta da natureza da mentalidade grega, a que no início desta lição fizemos referência: passar de um salto às mais largas generalizações, na tentativa de obter sínteses grandiosas.

Isto foi compreendido na Escola de Alexandria.

Talvez o espírito prático do Macedónio, junto à reflexão provocada pelas observações colhidas num mundo até então pouco conhecido, criassem esta atitude mental.

Nota-se então nesta Escola a tendência para as sínteses limitadas, partindo duma axiomática dificilmente contestável e com a qual se aplicaria com segurança o raciocínio dedutivo. Esta tendência vai estimular a diferenciação dos diversos ramos da Ciência e a ideia de que eles podem ser tratados independentemente da pretensão duma explicação metafísica universal.

Nasce aqui a especialização.

O ensino aristotélico, que era enciclopédico, começa a ser substituído pelo ensino alexandrino, que é especializado.

A obra-prima que a Antiguidade Clássica nos legou, os *Elementos*, de EUCLIDES, modelo de professor na opinião de todos os historiadores, é prova viva e evidente do espírito desta Escola. O pensamento inicial dela é, sem sombra de dúvida, milesiano, mas aparece uma nova coordenada a caracterizá-lo: a prudência.

No momento da tomada de Alexandria pelos Romanos já a sua Escola estava em plena decadência científica, porque nela se tinha substituído o espírito vivo da observação pela atitude passiva da erudição e da compilação, e o aristotelismo milesiano tinha sido substituído pelo aristotelismo pitagórico. A ocupação romana não alterou esta trajetória, antes favoreceu este declínio, que vai propagar-se à Europa por toda a Idade Média. O facto é fácil de compreender. Entre o Grego e o Romano, que viviam paredes-meias, há uma diferença de mentalidade fundamental. O Grego é um especulador. O saber pelo saber era o seu objectivo e tirava da sua ideia a primazia da aplicação prática.

Pelo contrário, o Romano, soldado por excelência e administrador, considerava a Ciência como um meio de conseguir resultados nos diferentes ramos do saber que lhe fossem úteis para a vida. O espírito da época romana apercebe-se muito bem num livro de VITRÚVIO sobre arquitectura, com a descrição completa dos conhecimentos de física e técnicos que se relacionam com o assunto, incluindo dados sobre acústica arquitectónica, e que, tendo chegado a descobrir a origem vibratória do som, ao fenómeno em si não ligou importância alguma.

Há que reconhecer que, na aplicação da ciência da época, os Romanos se conduziram como mestres e que tiraram dela todo o partido que puderam. A atestar isto bastam os serviços de salubridade e higiene pública em Roma, que eram modelares.

DIOFANTO de Alexandria, algebrista grego, CLÁUDIO PTOLOMEU, astrónomo, PAPPUS, matemático, e GALENO, médico, são, ao que parece, os únicos nomes científicos de primeira categoria

do período greco-romano. Destes, o mais célebre foi PTOLOMEU, que escreveu a *Sintaxe matemática*, que foi traduzida do grego para o árabe em 827 com o título de *Almagesto*, que significa o «muito grande» e no qual está exposto o seu sistema astronómico.

A esta atitude mental do Romano juntavam-se outras preocupações.

O Império Romano era uma imensidade; Roma teve a intuição de que para o conservar não bastava só a ocupação pelas suas legiões. Por isto o povo romano foi mestre na organização do seu império e na romanização daquilo que nele não era romano. Para organizar e romanizar precisavam do Direito e nenhum outro ramo do saber humano foi desenvolvido na Antiguidade em tal amplitude, com tanta segurança e com tanta precisão de linguagem como este — numa frase simples exprimem lapidariamente um conceito.

O Direito Romano é, indiscutivelmente, a fonte principal do Direito actual. É tão grande a admiração que ele causa que há juristas que lhe chamam «razão natural feita lei», o que permite colocá-lo no grupo da Ciência.

Com a queda do Império Romano do Ocidente iniciam-se os tempos medievais.

A migração dos povos do norte, a que habitualmente se dá o nome de invasão dos Bárbaros, é acompanhada de um cortejo de horrores físicos e morais para os invadidos.

O homem civilizado, pela destruição e fraqueza das estruturas sociais que o apoiavam, não pôde fazer face a esta invasão.

Nesta época todo o património intelectual da Antiguidade correu o risco de se perder; mas, como notam HENRIQUES e SANTILLANA, onde a Arte e a Ciência não tiveram força para se impor aos rudes vencedores, a simples palavra do Evangelho conseguiu despertar-lhes os ânimos para novos sentimentos e criar através da fé um vínculo comum a vencedores e vencidos. Com a cristianização dos Bárbaros foi possível recolher aos mosteiros e aos conventos os restos da cultura que se tinham salvo deste braseiro, onde foram conservados pelos monges e pelos frades e que assim os transmitiram às gerações futuras.

É importante lembrar que a decadência das estruturas tradicionais, e sobretudo a incerteza do dia de amanhã, reduziram o interesse das pessoas às mais prementes necessidades materiais, e que o Romano, tendo reconhecido que foi a mensagem de Cristo que o libertou duma degradação maior, se voltou para a contemplação e para o misticismo.

Este clima não é propício para a Ciência. É por isto que nos centros de cultura conventuais se estudavam quase exclusivamente a Teologia e as Humanidades; da Ciência, só a Medicina interessava, porque permitia a prática do Evangelho.

É célebre no século XI a escola médica secular de Salerno, donde nos provieram muitas compilações baseadas nos trabalhos de HIPÓCRATES e GALENO.

Há uma frase de Santo AMBRÓSIO que define magistralmente o pensar dos intelectuais dos primeiros tempos da Idade Média: «discutir a natureza e a posição da Terra não nos ajuda na nossa esperança de vida futura».

Com a consolidação do poder, a luz de cultura que ilumina a vida calma e segura dos conventos vai constituir o catalisador para o expandir do Saber.

CARLOS MAGNO, no século VIII, cria, com a ajuda de ALCUÍNO, a Academia Carolínea, que despertou pouco interesse e tem

por isso uma vida efêmera, o que leva a dizer que não dependia só dos dois dar ao Mundo uma Atenas cristã; mas a partir do século XII começam a surgir por toda a Europa centros de cultura e de ensino a que se deu o nome de Universidades: de Bolonha, de Paris, de Oxford, de Coimbra, etc.

A cultura humanística e teológica dos conventos, donde estas Universidades tinham emergido, conservou-se nestas. Ensinava-se o trívio (gramática, retórica, dialéctica), o quadrívio (aritmética, geometria, astronomia e música) e, acima destas sete artes, a filosofia.

Depois começava a obra de Deus.

É possível que o platonismo, com a sua alergia para a experiência, tenha neste estado de coisas bastante responsabilidade.

O estudo da Ciência começou, nesta época, a tomar corpo com a publicação da *Suma Científica*, de ALBERTO, o Grande; mas neste ambiente era muito natural que não fosse possível encontrar força que fizesse parar o espírito científico inicial da Escola de Alexandria, que é o alicerce do nosso renascimento científico e que, assente em plano inclinado, estava já em pleno movimento, na última fase desta Escola, para a sua destruição.

Felizmente que não sucedeu assim, porque lhe travou o passo o beneditino TOMÁS DE AQUINO.

O renascimento na Ciência pode definir-se como um movimento do pensamento humano para substituir a autoridade de ARISTÓTELES que pesava sobre aquela, a partir do último período da Escola de Alexandria, pela experiência.

TOMÁS DE AQUINO, ao formular, em termos precisos, no meio duma inextricável confusão de ideias, a existência de domínios independentes para a Fé e para a Ciência, com o conceito muito conhecido — o que é sabido não pode ser revelado — que é, em forma abreviada, a sentença de Santo AGOSTINHO de que a Sabedoria é o conhecimento das coisas divinas e de que a Ciência é o conhecimento das coisas humanas, dá um golpe mortal nesta autoridade. Com efeito, este pensamento é tipicamente milesiano porque faz a distinção entre o humano e o divino e isto tem em si o germe da destruição do pitagorismo com que os prosélitos de ARISTÓTELES tinham envolvido o aristotelismo, no último período da Escola de Alexandria.

Por esta porta aberta precipitou-se logo o próprio TOMÁS DE AQUINO, que aceitou o sistema de astronomia de PTOLOMEU, assente nas ideias de ARISTÓTELES, mas como mera hipótese de trabalho: *non est demonstratio sed suppositio quaedam*.

Este sistema astronómico é um sistema que podemos chamar de prestígio, pois, se o homem é o rei da criação e tudo gravita à volta dele, terá de suceder a mesma coisa à Terra, onde ele habita. Nesta peugada seguiu também o franciscano ROGÉRIO BACON, afirmando o valor e a importância da experiência na Ciência; mas só com GALILEU é que esta atinge o seu mais importante significado: a experiência é mais guia de verificação do que base para a construção da Ciência.

Completa-se aqui o pensamento de TALES de Mileto.

Se ROGÉRIO BACON é, como muitos dizem, um homem da Renascença no tempo da Escolástica, TOMÁS DE AQUINO é o homem da Escolástica que criou a Renascença científica.

A sombra de ARISTÓTELES é muito densa. Foram precisos muitos anos ainda para banir completamente a sua autoridade do campo científico e é forçoso reconhecer que a aplicação defeituosa das ideias de alguns pensadores criou aos homens da Renascença condições de trabalho muito embaraçosas; mas manda

a verdade que também se diga que a Renascença científica alguma coisa deve à Escolástica.

GALILEU deve mais à Escolástica do que parece, porque foi o absoluto racionalismo da urdidura do seu sistema que lhe criou os hábitos de disciplina mental e o seu claro espírito de análise absolutamente necessários ao cientista.

O renascimento científico é a antecâmara da ciência actual. Iniciou-se em Itália com LEONARDO DA VINCI e em Portugal com o Infante D. HENRIQUE. A cronologia dá-nos a prioridade.

Aos detractores profissionais ou gulosos da fazenda alheia, que queiram negar o espírito científico renascentista da Escola do Infante, dir-se-á que, se não bastam as obras de GARCIA DE ORTA, D. JOÃO DE CASTRO, DUARTE PACHECO PEREIRA e PEDRO NUNES, a viagem do português FERNÃO DE MAGALHÃES, ensinado naquela Escola, é a verificação da imagem da esfericidade da Terra que a observação tinha sugerido aos astrónomos de Alexandria e que constituiu uma conquista fundamental para a Ciência.

Tomando corpo durante a Renascença, o método experimental acaba por se impor definitivamente no campo científico na charneira dos séculos XVIII e XIX.

Como sucede a todas as ideias altamente operantes, de início fascinam e até cegam.

Isto explica o aparecimento do positivismo de COMTE: ciência é observação, e experiência, mais nada. Há que confessar que isto é ciência cega. Esta doutrina foi quase desde logo declarada, como diz BOISE, limitadora sistemática do horizonte intelectual e, por isso, observação, experiência e teoria são a trilogia fundamental da viva e luminosa ciência actual.

O espírito especulador dos Gregos não está ausente do homem científico de hoje; a teoria é nele o representante deste espírito.

O positivismo de COMTE é ainda hoje condenado porque o desenvolvimento da ciência nos leva a aceitar que o facto que resulta da observação e da experiência é noção relativa e porque a ciência do século XX teve de substituir o determinismo absoluto pelo determinismo probabilístico.

Paralelamente com os tempos medievais, no Ocidente desenvolveram-se duas civilizações — a bizantina e a árabe.

Como é de esperar, a mentalidade científica da civilização bizantina é a mesma que a do Império Romano do Ocidente. Na história da Ciência, esta civilização interessa por ter conservado em depósito obras da Antiguidade, que assim foram transmitidas à Renascença.

Outro tanto não sucede com a civilização árabe. Alexandria foi tomada pelos Árabes em 640, mas só cento e cinquenta anos mais tarde é que os califas começam a reconhecer a importância do saber e por isso promovem a tradução para árabe, que no século XI chegou a ser a língua clássica do Saber, dos autores gregos e romanos.

Nesta tarefa os Árabes tiveram primeiro de recuperar o saber clássico e depois juntar-lhe as suas contribuições originais.

Se dermos crédito a RENAN, que afirma que, pela essência da sua doutrina, o Islamismo se opõe a todo o progresso científico e filosófico, e a SEDILLOT, que diz que em química não se pode citar nenhum experimentador entre os Gregos, enquanto que entre os Árabes são aos centos, temos de concluir que a sua ciência foi sobretudo tecnológica e essencialmente empirista.

A química é a parte mais desenvolvida da ciência árabe. Pode dizer-se, com verdade, que, ainda que praticada na Escola de Alexandria, a alquímica é ciência árabe. Ao que parece, conservando-lhe a essência, modificaram a teoria da matéria de ARISTÓTELES, mas a observação de GEBER de que a transmutação dos metais deve ser praticamente impossível com os meios correntes, porque, «se a Natureza emprega milhares de anos para fazer os metais, como é que o homem pode pretender fazer o mesmo se ultrapassa raramente os cem anos», levou-os à procura da pedra filosofal, porque esta é que podia desvendar os segredos da Natureza.

Esta ideia utópica conduziu-os a aperfeiçoar os métodos laboratoriais e à descoberta de inúmeros factos, conhecimentos que foram transmitidos pelo Mouro da Península Ibérica aos homens da Idade Média do Ocidente e que muito contribuíram, na Renascença, para o estabelecimento da química científica.

Os nomes mais cotados deste período são GEBER, AVERROIS e AVICENA. GEBER é alquímico e atribuem-se-lhe 500 obras sobre este ramo do Saber.

AVERROIS é um misto de cientista e filósofo metafísico e AVICENA escreveu sobre todos os ramos da Ciência. O seu «cânon» ou compêndio de Medicina, codificação de todo o saber antigo e muçulmano, é uma das realizações mais elevadas da cultura árabe (1). Era tal a sua autoridade, que foi o livro de texto em Universidades europeias até ao ano de 1650.

Eis, meus Senhores, como eu vi, a traços muito largos, a evolução histórica do pensamento científico.

É matéria cheia de ensinamentos e onde até se pode encontrar um caminho que conduza à Fé, cada vez mais necessário para nos auxiliar a sobreviver aos efeitos da onda alterosa de materialismo haekeliano com que actualmente se tenta submergir o mundo.

É que, quando se reflecte nos esforços que a Humanidade tem feito para se libertar das grades em que a Ciência a encerra, é-se, insensivelmente, levado a aceitar a ideia de um Deus onnipotente que as reacções da maravilhosa criação, na sua fase instintiva, dizem que é também bondoso, misericordioso e justo.

E é também a Ciência que, na actual encruzilhada da História, reprodução, em alguns aspectos, fiel e ampliada dos primeiros tempos medievais, nos pode ajudar, não a abandonar o Passado, mas sim a continuar sobre ele a construção do Futuro, tarefa ingente mas absolutamente à altura da nossa admirável juventude.

BIBLIOGRAFIA

1. Dampier, W. C., «História da Ciência», 2.^a ed., Inquérito, Lisboa, 1945.
 2. Reymond, A., «Histoire des Sciences Exactes et Naturelles dans l'Antiquité Greco-Romaine», 2.^a ed., Presses Universitaires de France, Paris, 1955.
- Enriques, F. e Santillana, G., «Pequena História do Pensamento Científico», Veceki, Rio de Janeiro, 1940.
- Relacre, M., «Histoire de la Chimie», Gauthier-Villars, Paris, 1920.
- Balmer, J., «Curso de Filosofia Elemental».
- Malet, A., «Cours Complet d'Histoire», 5.^a ed., Hachette, Paris, 1913.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

GRUPO DE TRABALHO GÊNEROS ALIMENTÍCIOS

A Federação Europeia de Engenharia Química anuncia a constituição do grupo de trabalho Géneros Alimentícios numa sessão que teve lugar em Francfort (Meno) em 29 de Março de 1963.

Os membros deste grupo de trabalho são personalidades de diferentes países europeus, designadas pelas diferentes sociedades membros da Federação, como representantes desses países. Os principais objectivos em vista são: fomentar a investigação neste domínio, preencher as lacunas entre os vários campos cobertos por essa investigação, favorecer a permuta de ideias científicas e estudar a concordância entre os métodos utilizados nos diferentes países.

Em face das directivas dadas aos grupos de trabalho da Federação Europeia de Engenharia Química, o Prof. Dr. W. DIEMAIR, de Francfort, foi nomeado por unanimidade presidente deste grupo de trabalho.

Os interessados podem pedir um folheto sobre «Buts et tâches du groupe de travail Denrées Alimentaires» à Sociedade Portuguesa de Química e Física, ou directamente ao secretariado respectivo, assegurado a título honorífico pela Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt A. M., Varrentrapstrasse 40-42, Carl-Bosch-Haus.

Está previsto um segundo simpósio sobre o domínio das técnicas alimentares, para o Outono de 1964 ou Primavera de 1965, no qual deverá ser tratado o problema da transferência de calor e de matéria na técnica dos géneros alimentícios.

SIMPÓSIOS DA INSTITUIÇÃO DE ENGENHEIROS QUÍMICOS

«The Institution of Chemical Engineers» organizou em Edimburgo, de 25 a 27 de Setembro de 1963, um «Scottish Meeting» compreendendo dois simpósios:

Chemical Engineering in the Metallurgical Industries
Chemical Engineering Aspects of Electro-Chemical Processes
O primeiro destes simpósios teve duas sessões, dedicadas respectivamente a:

Process engineering in the iron and steel industry

Process engineering in the non-ferrous metal production

A prévia distribuição de resumos dos trabalhos apresentados nestes simpósios permitiu a preparação das respectivas discussões, facilitadas pelo preenchimento de impressos próprios, entregues aos autores antes da leitura dos seus trabalhos. Todas as discussões foram gravadas, tendo sido permitido, no entanto, a todos os participantes que nelas intervieram, a correcção dos respectivos manuscritos, com vista a publicação. Os trabalhos apresentados, acompanhados das respectivas discussões, serão brevemente publicados sob forma de volumes separados das actas da instituição.

A organização desta reunião foi assegurada por: The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S. W. 1.

SIMPÓSIO SOBRE TÉCNICA DE ALTAS PRESSÕES NA QUÍMICA

Sob os auspícios da Federação Europeia da Engenharia Química, realizou-se em Zurique, nos dias 25 e 26 de Outubro de 1963, um «Symposium über Hochdrucktechnik in der Chemie». O secretariado deste simpósio foi assegurado pela Association Suisse des Chimistes, Falkenstr. 12, Zurich 8.

CORROSÃO ATMOSFÉRICA DOS METAIS

A comissão de corrosão e de protecção contra a corrosão da Deutsche Gesellschaft für Metallkunde organizou, em 8 de Novembro de 1963, em Francfort (Meno) um congresso dedicado à corrosão atmosférica dos metais, o qual representou simultaneamente a 21.ª manifestação da Federação Europeia da Corrosão. O secretariado deste congresso esteve assegurado pela Deutsche Gesellschaft für Metallkunde, Köln-Marienburg, An der Alteburger Mühle 12.

SIMPÓSIO SOBRE PRODUTIVIDADE NA INVESTIGAÇÃO

Organizado pela Institution of Chemical Engineers (16 Belgrave Square, London, S. W. 1), realizou-se em Londres, em 11 e 12 de Dezembro de 1963, um simpósio para estudo da orientação a dar à investigação, cujo programa compreendia três sessões dedicadas a: Política de planificação industrial; Organização e interacção nos resultados da investigação; O efeito do ambiente.

Foram apresentados e discutidos os seguintes trabalhos: Produtividade na investigação, por Sir HARRY MELVILLE; Produtividade da investigação industrial, com particular referência à investigação na indústria química, por Sir RONALD HOLROYD; Novas técnicas para aumentar a produtividade da investigação, por F. C. CROXTON; Os objectivos da investigação industrial, por P. DOCKSEY; Direcção e investigação em ambiente industrial, por Sir KENNETH HUTCHISON e G. H. HOPTON; Produtividade da cooperação na investigação em pequenas indústrias, por G. E. BESSEY e D. C. SOUL; Planificação para aumentar a produtividade da investigação, por A. HART; Investigação e desenvolvimento na Autoridade Britânica de Energia Atómica, por Sir WILLIAM PENNEY; Alguns aspectos da investigação num laboratório da D. S. I. R., por C. C. HALL; Progresso industrial — verdadeira medida da produtividade da investigação, por J. LEICESTER; Economia da experimentação, por P. V. YOULE; Produtividade na indústria do ferro e do aço, por A. H. LECKIE e F. L. WARING; Produtividade numa associação de investigação industrial, por D. MCNEIL; Factores morais num departamento de investigação e desenvolvimento, por M. E. PELOW; Poder de criação na investigação em engenharia química, por S. A. GREGORY; Planeamento nacional e produtividade em investigação, por Sir JOHN COCKCROFT; Produtividade na investigação em Universidades, por Sir GEORGE THOMSON; Produtividade na investigação no Bradford College of Advanced Technology, por C. W. PAGE.

As discussões foram registadas e serão publicadas, depois de corrigidas pelos próprios que nelas intervieram, juntamente com os comentários dos autores. As discussões escritas podem ser aceites para publicação até 11 de Janeiro de 1964.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA DOS PRODUTOS NATURAIS

De 12 a 18 de Abril de 1964 vai realizar-se em Quioto, no Japão, um simpósio internacional sobre química dos produtos naturais, patrocinado pela União Internacional de Química Pura e Aplicada. Antes e depois deste simpósio haverá reuniões para troca de informações sobre determinados assuntos. Haverá ainda uma exposição de aparelhagem científica no Pavilhão de Exposições Industriais de Quioto. No programa estão incluídas conferências de quarenta minutos, a realizar pelos professores: D. H. R. BARTON (Inglaterra), K. BIEMANN (E. U. A.), G. H. BÜCHI (E. U. A.), C. DJERASSI (E. U. A.), V. PRELOG (Suíça), J. M. ROBERTSON (Inglaterra), F. SORM (Checoslováquia), G. STORK (E. U. A.), S. SUGASAWA (Japão), Th. WIELAND (R. Federal Alemã) e R. B. WOODWARD (E. U. A.).

As contribuições gerais serão distribuídas pelas seguintes secções:

- Secção 1 — Glúcidos, aminoácidos, peptídeos, etc.
- Secção 2 — Alcalóides
- Secção 3 — Esteróides e terpenóides
- Secção 4 — Quinonóides e compostos fenólicos
- Secção 5 — Substâncias activas biológicas
- Secção 6 — Biossínteses

As reuniões anteriores e posteriores ao simpósio serão dedicadas aos seguintes temas:

- PSM-1 — Química dos compostos fenólicos naturais
Organizador: Prof. MASAMI SHIMOKORIYAMA, Department of Botany, University of Tokyo, Hongo, Tokyo.
- PSM-2 — Reacções orgânicas no campo dos produtos naturais
Organizador: Prof. YOSHIMASA HIRATA, Department of Chemistry, Nagoya University, Chikusa, Nagoya.
- PSM-3 — Tópicos da química dos produtos naturais — Colóquio de Sendai
Organizador: Prof. TETSUO NOZOE, Organic Chemists' Forum, Sendai.
- PSM-4 — Química dos produtos microbianos (6.º Simpósio do Instituto de Microbiologia Aplicada)
Organizador: Prof. HAMAO UMEZAWA, Institute of Applied Microbiology, University of Tokyo, Hongo, Tokyo.

As conferências principais serão publicadas em «Pure and Applied Chemistry», da União Internacional de Química Pura e Aplicada, e poderão ser fornecidas sob forma de separata.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE MECANISMOS DAS REACÇÕES ORGÂNICAS

Em Cork, na Irlanda, vai realizar-se, de 20 a 24 de Julho de 1964, um simpósio internacional organizado pela Chemical Society, pelo Instituto de Química da Irlanda e pelo University College, de Cork. No programa estão incluídas sete conferências principais e cerca de 40 a 50 comunicações sobre mecanismos de reacções orgânicas.

O programa pormenorizado, incluindo títulos das comunicações científicas, será apresentado numa segunda circular, a distribuir em Abril de 1964 a todos que manifestarem interesse nesta reunião.

Antes das reuniões serão fornecidos, a todos os participantes, resumos das comunicações apresentadas, as quais não serão depois publicadas pela comissão organizadora deste simpósio.

A inscrição definitiva deve ser feita antes de 31 de Maio de 1964. Todas as informações podem ser pedidas directamente a: The General Secretary, The Chemical Society, Burlington House, London, W I.

III CONGRESSO INTERNACIONAL SOBRE CATÁLISE

Foi já distribuída a terceira circular deste congresso, que se realizará em Amsterdão, de 20 a 25 de Julho de 1964, organizado pela Real Sociedade Química Holandesa e com o patrocínio da União Internacional de Química Pura e Aplicada, conforme foi noticiado na *Rev. Port. Quím.*, 5, 44 (1963).

Este congresso será dedicado a uma discussão sobre o mecanismo da catálise heterogénea, particularmente sobre:

1. Descrição molecular da reacção catalítica e seus estados intermédios
2. Selectividade da catálise heterogénea.

O primeiro tópico inclui estudos sobre os princípios fundamentais da catálise heterogénea. Quanto ao segundo tópico, baseia-se na ideia de que a direcção na qual se tem verificado maior progresso é no desenvolvimento dos catalisadores altamente selectivos. Este aspecto do problema, assim como estudos fundamentais dos princípios em que se baseia a selectividade dos catalisadores, será discutido em grande número das comunicações apresentadas.

Paralelamente à discussão destes assuntos, intencionalmente limitada, haverá uma série de conferências de carácter geral, relacionadas com os aspectos gerais da catálise heterogénea: Prof. Dr. G. K. BORESKOV, do Instituto de Catálise, Academia das Ciências, Novosibirsk, U. R. S. S. — Bases teóricas de selecção, preparação e utilização de catalisadores industriais.

Dr. G. EHRLICH, do Laboratório de Investigação da General Electric, Schenectady, Nova Iorque, E. U. A. — Quimisorção em sólidos.

Prof. Dr. J. HALPERN, da Universidade de Chicago, Illinois, E. U. A. — Desenvolvimento da catálise homogénea.

Dr. Ir. H. HOOG, do Bataafse Internationale Petroleum Maatschappij, Haia, Holanda — Aspectos industriais e económicos da catálise.

Prof. Dr. R. S. NYHOLM, do University College, Londres — Estrutura e reactividade de complexos dos metais de transição.

Prof. Dr. V. V. VOEVODSKII, do Instituto de Cinética Química e Combustão da Academia das Ciências, Novosibirsk, U. R. S. S. — Aplicação do método de ressonância electrónica de spin à catálise heterogénea.

Os trabalhos apresentados serão todos publicados antes do congresso pela North-Holland Publishing Company, sendo enviada uma colecção completa a todos os participantes, antes de 15 de Junho de 1964. Ao autor de cada comunicação serão concedidos cinco minutos para a apresentar, após o que haverá quinze minutos para discussão.

Todas as comunicações serão apresentadas e impressas em inglês, que será a única língua oficial do Congresso. Os autores que não tiverem facilidade em ler a apresentação do seu trabalho

nessa língua deverão indicá-lo à comissão organizadora, que providenciará no sentido de ele poder ser lido.

As actas deste congresso serão publicadas pela North-Holland Publishing Company, de Amsterdão, compreendendo as conferências gerais, as comunicações apresentadas e as discussões. Está prevista a publicação para o final de 1964.

A data limite para aceitação de inscrições é 15 de Janeiro de 1964. Toda a correspondência deve ser enviada a: Dr. D. M. BROUWER — Secretary, Third International Congress on Catalysis — P. O. Box 3003 — Amsterdam — Holanda.

BICENTENÁRIO DE JOHN DALTON

Para comemorar o bicentenário do nascimento de JOHN DALTON, que passará em Setembro de 1966, está sendo preparado um programa de manifestações em Manchester, cidade onde DALTON viveu e trabalhou a maior parte de sua vida.

As comemorações são organizadas pela Royal Society, a Manchester Literary and Philosophical Society, a Chemical Society, o Royal Institute of Chemistry e a Society of Chemical Industry, com a colaboração da British Society for the History of Science e o director do Science Museum. Os pormenores do programa são estudados pela Manchester Literary and Philosophical Society.

Embora não estejam ainda fixados todos os pormenores destas comemorações, elas realizar-se-ão provavelmente durante a terceira semana de Setembro de 1966 e constarão possivelmente de uma conferência para especialistas de história da Ciência, seguida de uma série de reuniões de interesse mais geral. O programa deverá também incluir uma exposição e alguns acontecimentos sociais.

PUBLICAÇÕES

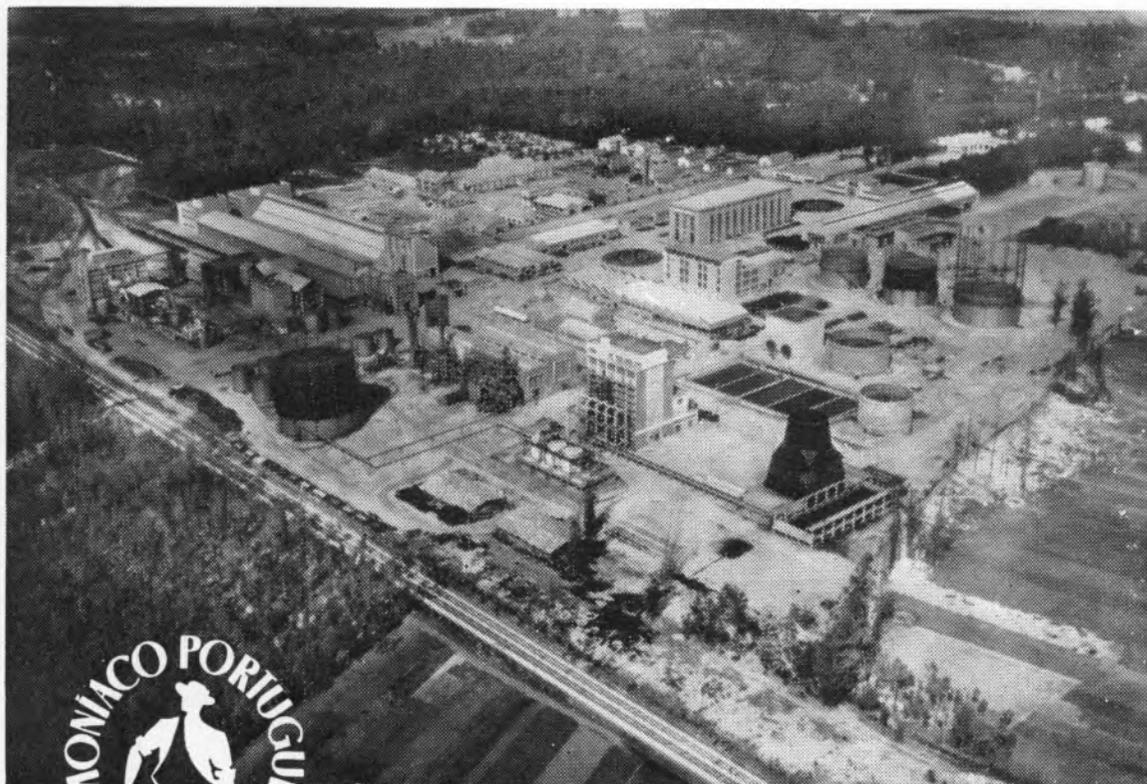
TECHNIQUES DES DENRÉES ALIMENTAIRES

O serviço de imprensa da Dechema comunica a publicação deste volume, contendo 20 conferências do primeiro simpósio europeu sobre «Técnicas de Géneros Alimentícios», que teve lugar em Francfort (Meno) de 25 a 27 de Outubro de 1961, 34.^a manifestação da Federação Europeia da Engenharia Química. Neste simpósio tomaram parte mais de 200 químicos, físicos e engenheiros de 13 países, estudando o problema de saber se seria de desejar uma colaboração europeia neste domínio ou se seria preferível esperar novos desenvolvimentos. Foi como consequência deste simpósio que se constituiu um grupo de trabalho «Géneros Alimentícios» na Federação Europeia da Engenharia Química.

No volume agora publicado são completamente reproduzidas as conferências feitas em alemão, em parte ampliadas, seguidas de resumos em inglês e francês.

A edição destas conferências deve-se ao Prof. Dr. J. Kuprianoff, de Karlsruhe. O volume tem 282 páginas de formato A5 com numerosas figuras e tabelas. Constitui o volume 46 das Dechema-Monographien, Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse. Preço: 28 DM para os membros da Dechema, 35 DM para os não-membros.

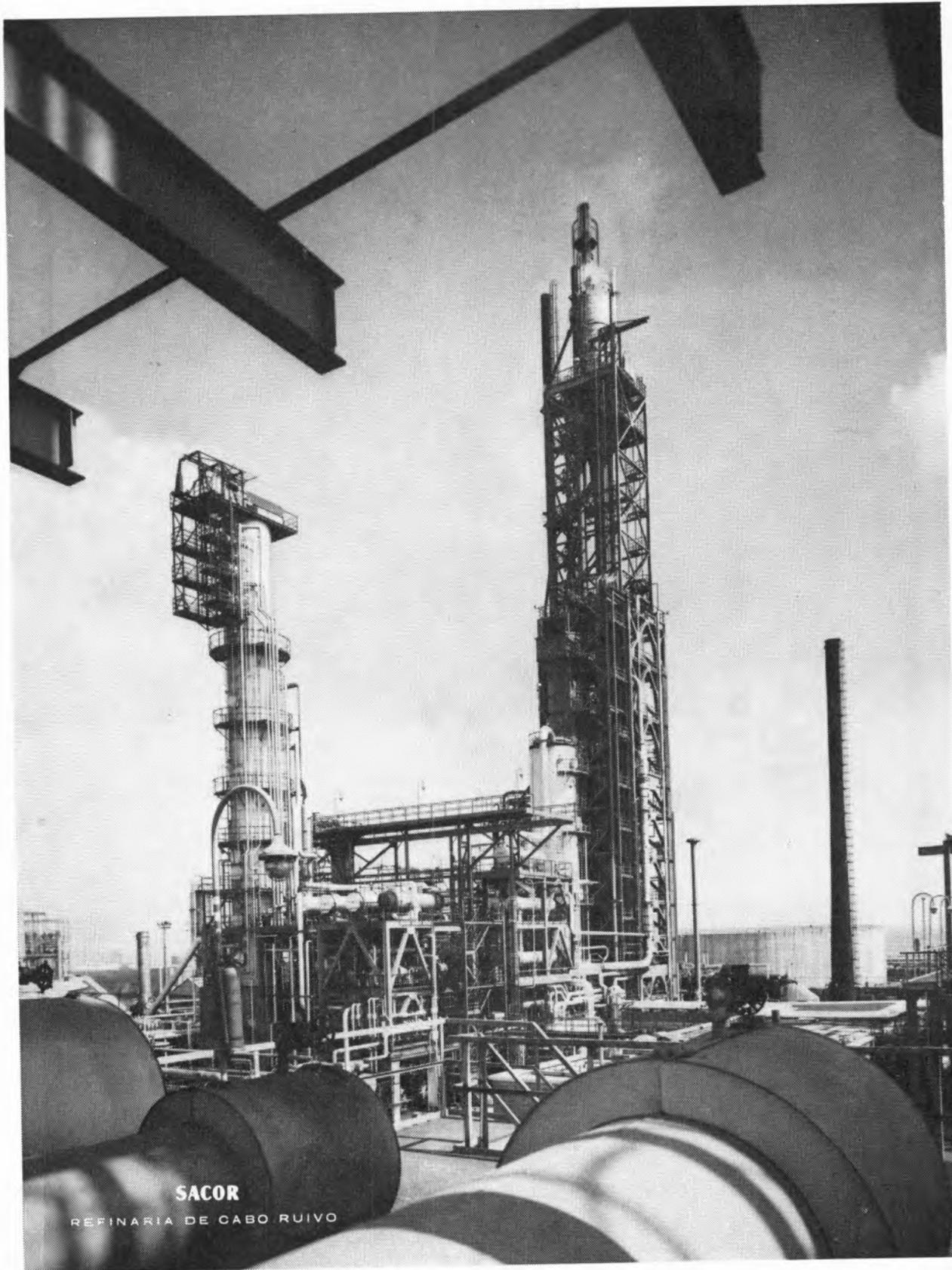
"AMONÍACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Aspecto geral das instalações em Estarreja

Capital realizado	Esc. : 110 000 000\$00
Investimentos	Esc. : 528 000 000\$00
Capacidade anual de produção de sulfato de amónio	110-120 000 toneladas a 21 % N

**SULFATO DE AMÓNIO — O adubo azotado que
a Lavoura utilizou no passado e prefere no presente**



SACOR
REFINARIA DE CABO RUIVO

SACOR

presente na estrada



Cumprindo o programa de melhoramento e ampliação da sua rede de abastecimento e assistência rodoviária no País - **594** estações de serviço e postos de abastecimento em 1962 - a SACOR tem o prazer de anunciar que estabeleceu, no decorrer do ano de 1963, mais **58** posições de venda



SHANDON SCIENTIFIC CO.

ELECTROFORESE

EM PAPEL • EM AMIDO • EM ACETATO DE CELULOSE



VOKAM

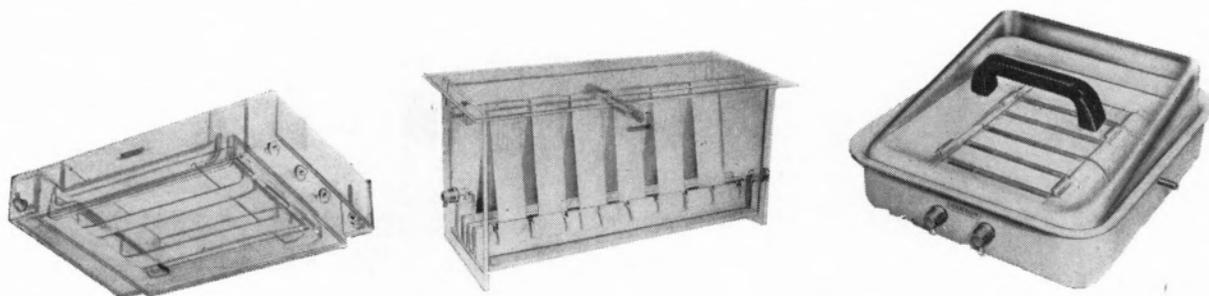
50 — 300 V — a 40 mA máx. ou 3 — 40 mA — a 300 V máx.

3 MODELOS DE TINAS

HORIZONTAL — n.º 2508

VERTICAL — n.º 2501

UNIVERSAL — Dr. KOHN — n.º 2549



SECÇÃO DE MATERIAL DE LABORATÓRIO
TRAVESSA DO CARMO, II, 1.º — LISBOA — TELEF. 31182

ADUBOS

PARA TODAS

AS CULTURAS

- SUPERFOSFATOS 18 % e 42 % em pó e granulados
- SUPERBOR adubo fosfatado c/ borato de sódio
- SUPERDRINE adubo fosfatado insecticida
- IRRAL adubo completo para adubação foliar
- ADUBOS AZOTADOS - ADUBOS POTÁSSICOS
- ADUBOS COMPOSTOS : AZOFOSFATOS E FOSKAZOTOS
- ADUBOS COMPOSTOS INSECTICIDAS

fungicidas
insecticidas
acaricidas
herbicidas



"SAPEC.."

LISBOA — RUA VICTOR CORDON, 19 — TELEF. 36 64 26
PORTO — RUA SÁ DA BANDEIRA, 746, 1.º D. — TELEF. 2 37 27

DEPÓSITOS E REVENDADORES NO
CONTINENTE, ILHAS E ULTRAMAR

Elegância e distinção

ATKINSON

OF LONDON



ÁGUAS DE COLÓNIA



GOLD MEDAL
ENGLISH LAVENDER
MIRAGE

ADUBAÇÃO FOLIAR

UM PROGRESSO EM FERTILIZAÇÃO

- *estimula a actividade vegetativa*
 - *antecipa a maturação*
 - *favorece o desenvolvimento da fruta e evita a sua queda*
 - *melhora a cor e a qualidade*
 - *aumenta os rendimentos unitários*
-

sobre
adubação
foliar
consulte a



"SAPEC."

LISBOA — RUA VICTOR CORDON, 19 — TELEF. 36 64 26

PORTO — RUA SÁ DA BANDEIRA, 746, 1.º D. — TELEF. 2 37 27

DEPÓSITOS E REVENDEDORES NO
CONTINENTE, ILHAS E ULTRAMAR

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da **SODA POVOA** S.A.R.L.

FABRICADOS PELOS PROCESSOS "SOLVAY"

TÍTULOS DE "STANDARD" MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

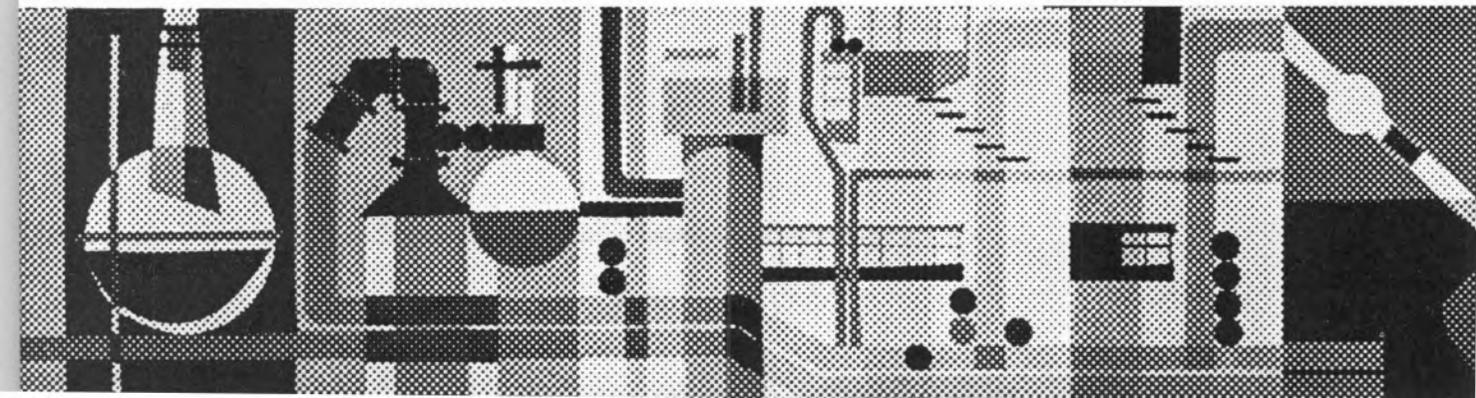
- **Ácido clorídrico**
- **Carbonato de soda**
- **Cloreto de cal**
- **Cloro líquido**
- **Hipoclorito de soda**
- **Soda caustica**
- **Silicato de soda**
- **Tricloreto de etileno**

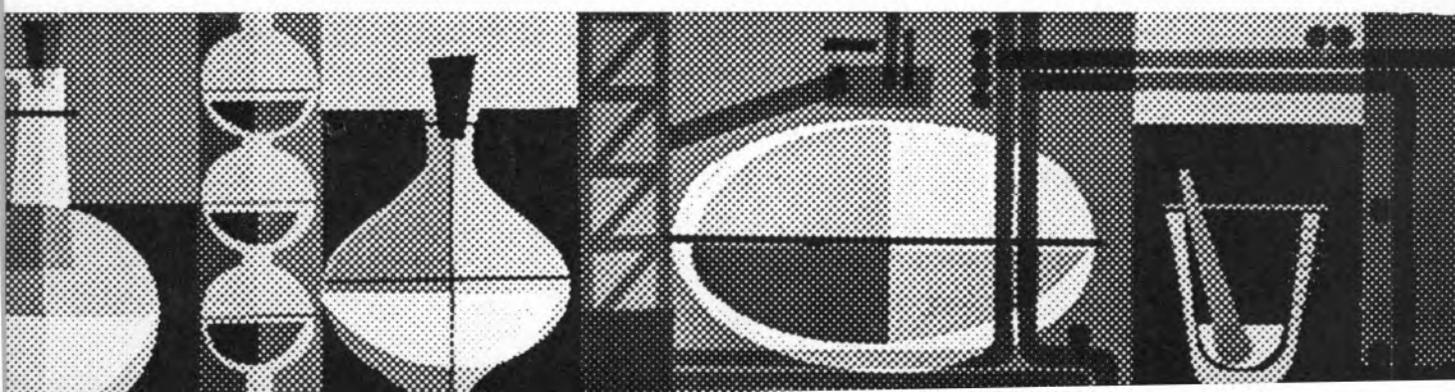
A SUA GAMA DE FABRICOS FOI RECENTEMENTE ENRIQUECIDA COM A PRODUÇÃO DE

- **Bicarbonato de soda**

...e outros fabricos se seguirão (em estudo)

SEDE: PÓVOA DE S.TA IRIA – TEL. 05 90 09 – ADMINISTRAÇÃO EM LISBOA: RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3 – TEL. 73 11 71





SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA

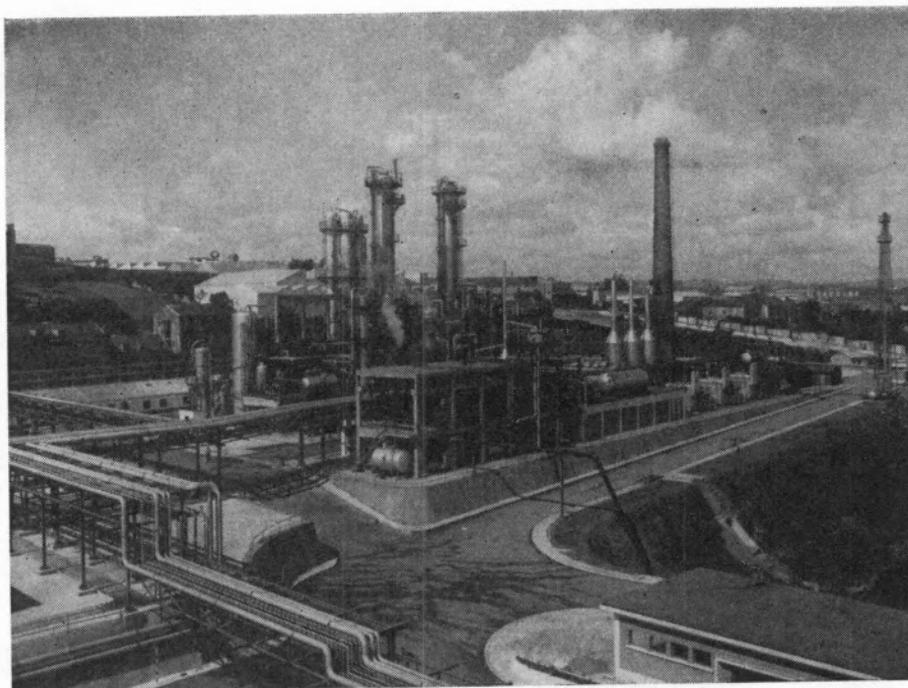
S. A. R. L.

Sede e Escritórios em Lisboa, na Av. António Augusto de Aguiar, 104, 4.º

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco; 300 000 m³/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m³/dia de Oxigénio; 40 000 m³/dia de Hidrogénio e 10 000 m³/dia de Azoto.



Aspecto parcial das instalações de Cabo Ruivo

PRODUÇÕES PRINCIPAIS:

AMONÍACO, POR VIA QUÍMICA, para fábricas de adubos azotados e GÁS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

MATÉRIAS-PRIMAS:

AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S.A.R.L.

Travessa da Espera, 3
Telef. P. B. X. 3 35 51 (9 linhas)
Lisboa

“produtos químicos e
farmacêuticos
fornecimentos para
farmácias e hospitais,,

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

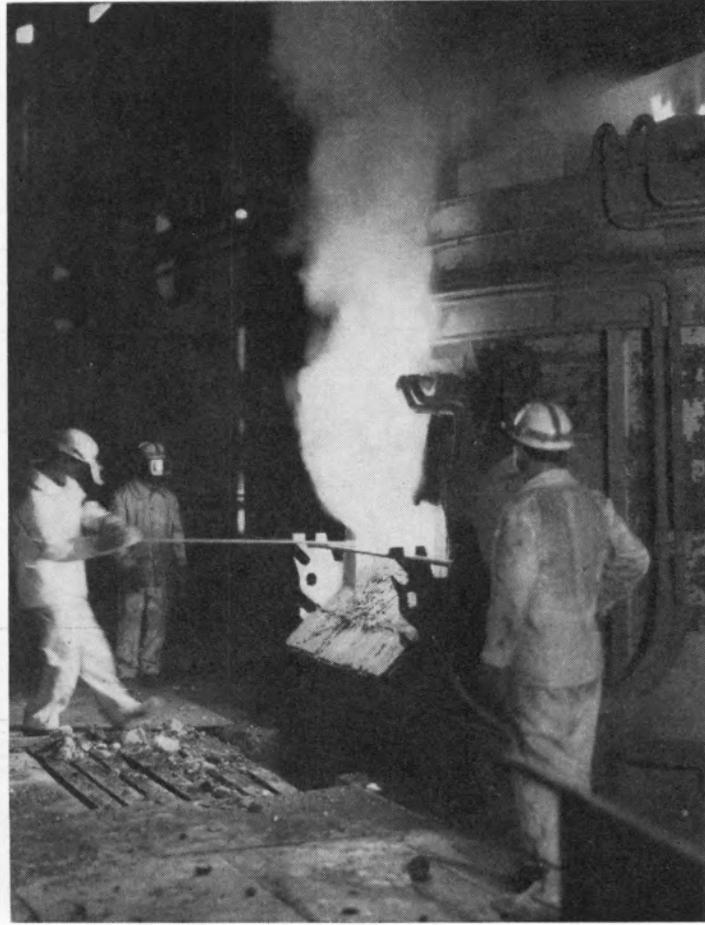
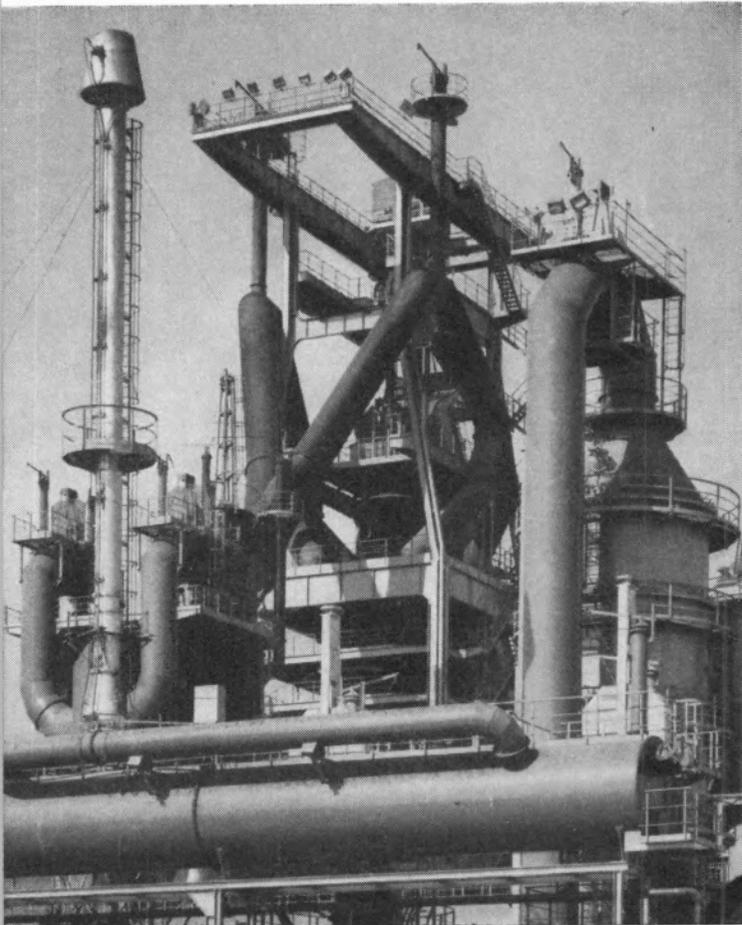
Medicamentos desde 1775

FARMÁCIA AZEVEDO, IRMÃO & VEIGA
24, Rua da Misericórdia, 32 - Telef. 323540

FARMÁCIA AZEVEDO, FILHOS
31, Rossio, 32 - Telef. 327478

SUCURSAIS: **PORTO** R. do Bonjardim, 215, 1.º
FARO Largo dos Mercados
CALDAS DA RAINHA
COIMBRA P. do Comércio, 39, 2.º
C. BRANCO Av. Marechal Carmona
TORRES NOVAS
VISEU R. Formosa, 111
ÉVORA R. Miguel Bombarda, 32
RÉGUA Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**
AÇORES
S. TOMÉ E PRÍNCIPE
GUINÉ
CABO VERDE
ANGOLA
MOÇAMBIQUE



aço português
produtos siderúrgicos





SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

pneus **Firestone**



**SÍMBOLO DE
QUALIDADE**

FABRICADOS EM ALCOCHETE



COMPANHIA INDUSTRIAL
PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS,
S. A. R. L.

A FÁBRICA PORTUGUESA DE
ANTIBIÓTICOS

AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA
E DA NAÇÃO

SEDE:

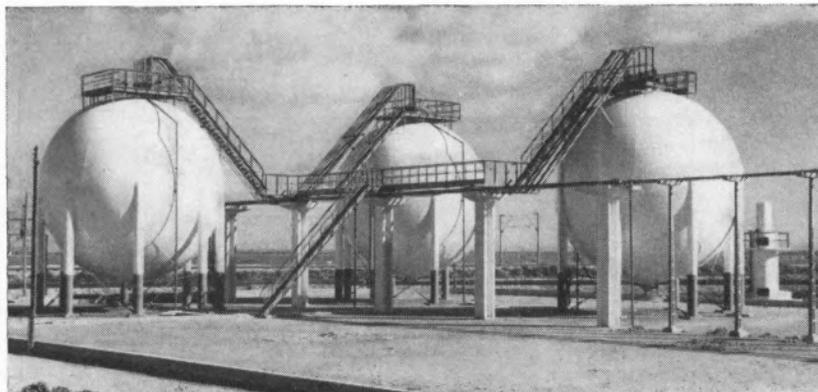
AV. GOMES PEREIRA, 74
TEL. 78 21 51 (5 LINHAS)
END. TELEG. CIPAN
LISBOA

FÁBRICA:

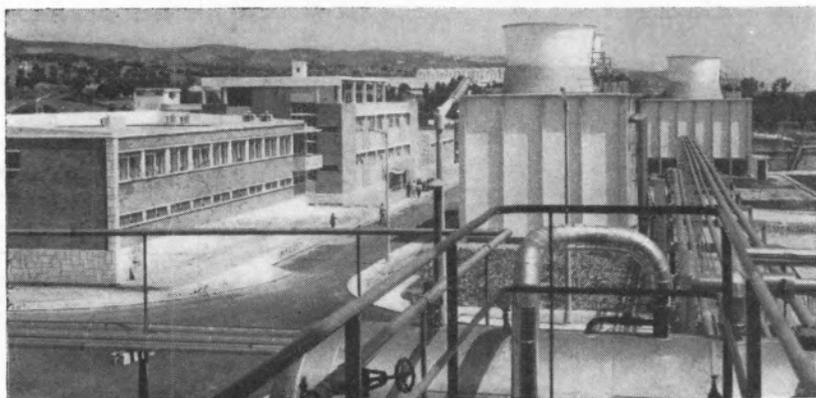
VALA DO CARREGADO
TEL. 119
CARREGADO (ESTAÇÃO)

NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.

INSTALAÇÕES FABRIS EM ALVERGA



**Fabricantes
e
Distribuidores
de**



**Diluições Calcáreas de Nitrato de
Amónio **NITROLUSAL** a 20,5% e 26%
de azoto**

NITRATO DE CÁLCIO a 15,5% de azoto

**NITRAPOR - nitropotássico 20-0-18
26-0-10**

RESUMO DAS NORMAS
PARA A COLABORAÇÃO
NA

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

A *Revista Portuguesa de Química* publicará originais que podem ser apresentados sob forma de artigos ou de comunicações breves e, por convite, artigos de revisão de problemas actuais. Toda a colaboração poderá ser redigida em português, francês ou inglês e deverá ser enviada à redacção da *Revista Portuguesa de Química*, dactilografada a dois espaços, com um original e uma cópia, sendo as figuras e tabelas enviadas separadamente. É conveniente evitar a utilização de letras ou símbolos não usuais e referenciar os trechos destinados a ser impressos com tipo diferente.

RESUMOS

Os artigos serão acompanhados de resumos em português, francês e inglês, com o máximo de 100 palavras em cada língua.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Devem ser indicadas no texto por um número entre parêntesis e apresentadas em lista, no final do artigo, com o número e pela ordem por que foram citadas no texto e de acordo com a forma utilizada na *Revista Portuguesa de Química*, sendo os nomes das publicações abreviados de acordo com a última edição da *List of Periodicals Abstracted by Chemical Abstracts*. Recomenda-se que todas as citações sejam feitas para os artigos originais e não a partir de outras citações.

TABELAS E FIGURAS

Devem ser numeradas e referenciadas no texto, mesmo que se trate de uma única, sendo preferível utilizar-se uma tabela grande a muitas pequenas. Os desenhos devem ser cuidadosamente executados com tinta-da-china em papel branco e ter dimensões pelo menos duplas das definitivas. Convém que todas as linhas desenhadas tenham espessura suficiente para serem correctamente reproduzidas, atendendo à redução de dimensões que sempre se verifica. Quando o número de desenhos for grande e convenha que eles sejam agrupados, é de atender, nas suas dimensões, à possibilidade de inserção numa página normal da *Revista Portuguesa de Química*.

REVISÕES

Tanto o texto do artigo como as figuras devem ser cuidadosamente verificados antes do envio, pois a *Revista Portuguesa de Química* não pode aceitar alterações do texto original.

SEPARATAS

Quando os autores desejem separatas em número superior às trinta que a *Revista Portuguesa de Química* oferece aos seus colaboradores, devem requisitá-las quando da revisão das proves tipográficas, por meio de impresso próprio que as acompanha.

