



REVISTA PORTUGUESA DE

# QUÍMICA

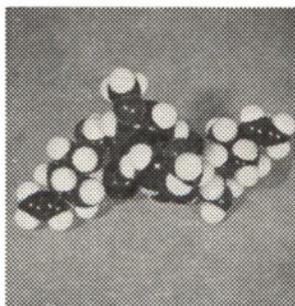
Rev. Port. Quím., Lisboa - Vol. VI, N.º 2, Pág. 49/96 - 1964



## índice

- J. J. R. Fraústo da Silva 49 SILVER COMPLEXES  
M. Cândida Trigo de Abreu Vaz OF CINCHONA ALKALOIDS
- Rodrigo A. Guedes de Carvalho 57 SEPARAÇÃO DE ESCÂNDIO, ÍTRIO, LANTANÍDEOS,  
TÓRIO, ZIRCÓNIO E URÂNIO  
POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA  
DE ABSORÇÃO E PARTIÇÃO EM PAPEL
- Antónia Borges Pimenta 63 SOBRE A INTERFERÊNCIA DO COBALTO  
NA DETERMINAÇÃO DO NÍQUEL  
COMO DIETILDITIOCARBAMATO
- A. F. Neiva Correia 67 INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO RPE  
J. dos Santos Veiga DO *o*-DIMESITOILBENZENO  
PELO MÉTODO DAS ORBITAIS MOLECULARES
- Indústria*
- Carlos Lopes Vaz 72 CARACTERÍSTICAS GERAIS  
Pedro Alvim DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA E SUA EXPANSÃO  
NA PENÍNSULA IBÉRICA
- Emanuel Vieira Alberto 78 CONSEQUÊNCIAS DA INFLUÊNCIA  
DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA SOBRE O FUNCIONAMENTO  
DE INSTALAÇÕES FABRIS EM ZONAS INDUSTRIAIS  
ANÁLISE DOS EFEITOS E COMPORTAMENTO  
DE HIDROCARBONETOS EM UNIDADES  
DE FRACCIONAMENTO DE AR LINDE-FRAENKL
- Actualidades*
- Kurt Jacobsohn 86 PRÉMIO NOBEL DE QUÍMICA 1964
- Noticiário e Informações*
- 87 LABORATÓRIO CALOUSTE GULBENKIAN  
DE ESPECTROMETRIA DE MASSA  
E FÍSICA MOLECULAR
- 95 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
- 95 REUNIÕES INTERNACIONAIS

*Modelo molecular de um complexo  
do quinino com a prata  
Fotografia de Horácio Novais  
Arranjo de Luís Filipe de Abreu*



---

# REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

---

A. HERCULANO DE CARVALHO *Director*

C. M. PULIDO *Editor*

F. CARVALHO BARREIRA *Comissão redactorial*

RENATO DA SILVA LEAL

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. INÊS VALENTE SOARES

V. PEREIRA CRESPO *Delegado em Coimbra*

HERNÂNI MAYA *Delegado no Porto*

---

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

---

*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

FIRESTONE PORTUGUESA

INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

LABORATÓRIOS AZEVEDOS

---

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus  
autores.

---

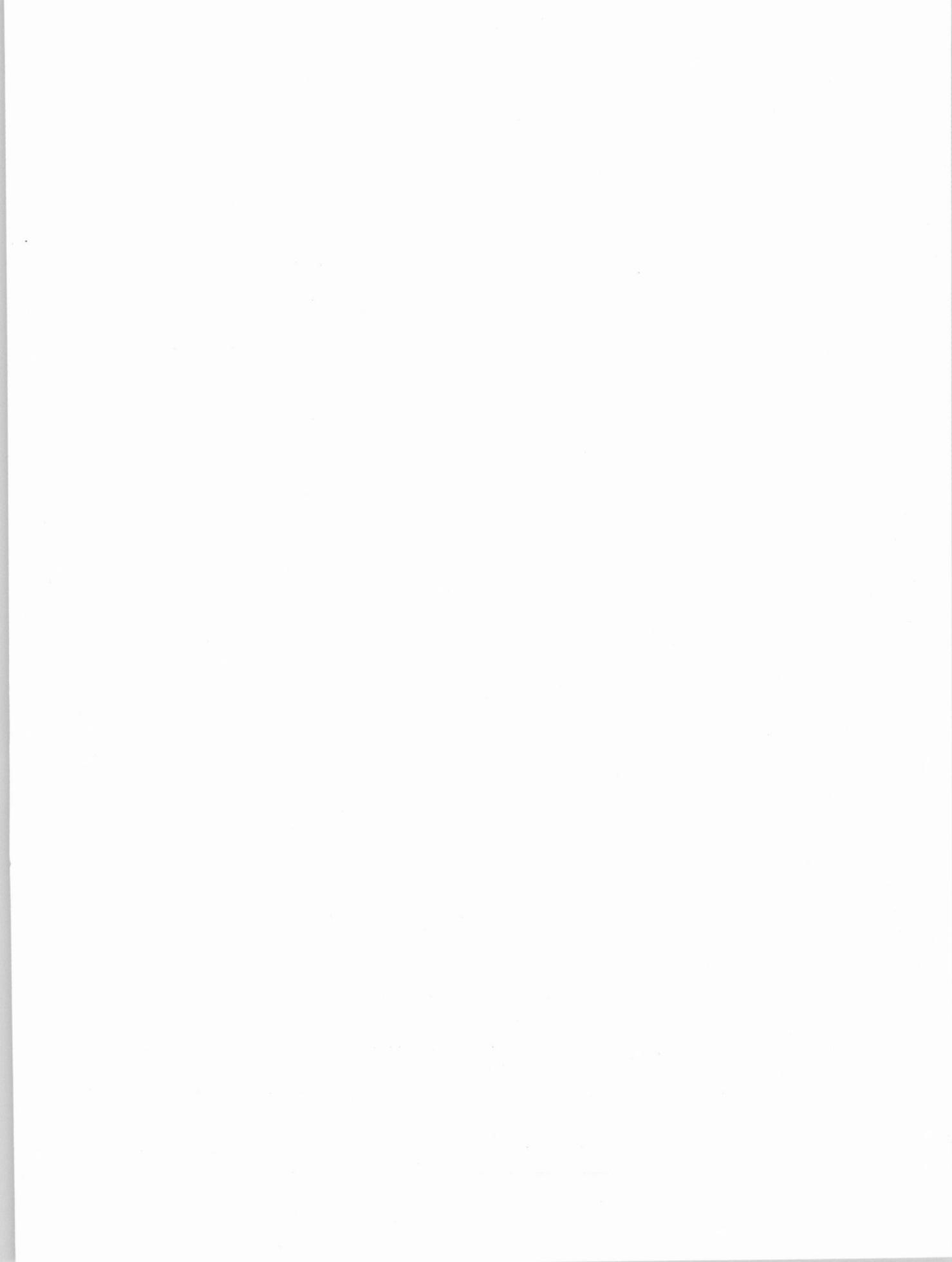
*Redacção e administração:* Faculdade de Ciências — Lisboa 2  
e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1

*Gravuras, composição e impressão:* Sociedade Astória, Lda. e  
Fotogravura União

---

Publicação trimestral. N.º avulso: 25\$00. Quatro números: 80\$00

---



---

# resumos résumés summaries

---

## COMPLEXOS DE PRATA COM ALCALÓIDES DA QUINA

SILVA, J. J. R. Fraústo da, VAZ, M. Cândida Trigo de Abreu

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 49, (1964) (em inglês)

*A prata forma com os alcalóides principais do grupo da quina — quinino, quinidina, cinchonina e cinchonidina — complexos dos tipos MHL, ML, M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>L e M<sub>3</sub>L<sub>2</sub>. Determinam-se por potenciometria as constantes de estabilidade desses complexos, relacionando-se, as diferenças observadas, com a configuração estereoquímica dos alcalóides.*

## SEPARAÇÃO DE ESCÂNDIO, ÍTRIO, LANTANÍDEOS, TÓRIO, ZIRCÓNIO E URÂNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA DE ADSORÇÃO E PARTICIÃO EM PAPEL

CARVALHO, Rodrigo A. Guedes de

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 57, (1964) (em português)

*Determinam-se os R<sub>F</sub> em cromatografias de adsorção e partição e as mobilidades aparentes de lantanídeos, escândio, ítrio, zircónio, tório e urânio usando como eluentes ou electrólitos, ácidos ou sais de ácidos contendo enxofre (ácido sulfúrico e sulfatos, ácido sulfuroso e sulfitos, ácido sulfâmico, tio-sulfato, ditionato, tetrationato, ditionito, tiocianato). Dos valores determinados deduzem-se as melhores condições de separação dos elementos estudados. Fazem-se tentativas de interpretação dos resultados obtidos e procura-se relacionar o fenómeno cromatográfico com o electroforético.*

---

## COMPLEXES DE L'ARGENT AVEC DES ALCALOÏDES DE LA QUINQUINA

SILVA, J. J. R. Fraústo da, VAZ, M. Cândida Trigo de Abreu

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 49, (1964) (en anglais)

*L'argent forme avec les alcaloïdes principaux du groupe de la quinquina — quinine, quinidine, cinchonine et cinchonidine — des complexes de type MHL, ML, M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>L et M<sub>3</sub>L<sub>2</sub>. Les constantes de stabilité de ces complexes sont déterminées par potentiométrie, en se référant aux différences observées avec la configuration stéréochimique des alcaloïdes.*

*Rev. Port. Quím.*, **6**, (1964)

## SOBRE A INTERFERÊNCIA DO COBALTO NA DETERMINAÇÃO DO NÍQUEL COMO DIETILDITIOCARBAMATO

PIMENTA, Antónia Borges

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 63, (1964) (em português)

*Estuda-se a interferência do cobalto na determinação do níquel, por espectrofotometria como dietilditiocarbamato, a fim de se poder determinar vestígios daquele elemento no urânio metálico. Partindo de padrões espectrográficamente puros, foi possível determinar o factor correctivo a aplicar na presença simultânea daqueles dois metais.*

## INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO R.P.E. DO O-DIMETILOBENZENO PELO MÉTODO DAS ORBITAIS MOLECULARES

CORREIA, A. F. Neiva, VEIGA, J. dos Santos

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 67, (1964) (em português)

*A interpretação teórica dos espectros de ressonância paramagnética electrónica (r.p.e.) dos cétilos do ortodimetilobenzeno é efectuada pelo método simples das orbitais moleculares. Comparam-se as densidades teóricas de spin  $\pi$  do electrão celibatário no anel de fenileno e os valores experimentais das constantes hiperfinas de separação para os prótons desse anel, utilizando a fórmula de McConnell. Os parâmetros de Coulomb e ressonância introduzidos nos cálculos são fisicamente aceitáveis e de acordo com valores previamente utilizados na interpretação de espectros r.p.e.*

---

## DE L'INTERFERENCE DU COBALT SUR LE DOSAGE COLORIMETRIQUE DU NICKEL PAR LE DIETHYL-DITHIOCARBAMATE

PIMENTA, Antónia Borges

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 63, (1964) (en portugais)

*On étudie l'interférence du cobalt dans la détermination du nickel, par spectrophotométrie comme diéthylthiocarbamate, à fin de pouvoir déterminer des traces de cet élément dans l'uranium métallique. À partir de réactifs spectrographiquement purs, il a été possible de déterminer le facteur correctif à appliquer, en cas de présence simultanée de ces deux métaux.*

SEPARATION DE SCANDIUM, YTTRIUM, LANTHANIDES, THORIUM, ZIRCONIUM ET URANIUM PAR ELECTROPHORESE ET CROMATOGRAPHIE D'ADSORPTION ET DE PARTITION SUR PAPIER

CARVALHO, Rodrigo A. Guedes de

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 57, (1964) (en portugais)

*On a déterminé les  $R_F$  en chromatographie d'adsorption et de partition ainsi que les mobilités apparentes de lanthanides, de scandium, yttrium, zirconium, thorium et uranium en utilisant comme éluants ou électrolytes des acides ou des sels d'acides contenant du soufre (acide sulfurique et sulfates, acide sulfureux et sulfites, acide sulfanique, thiosulfates, dithionates, tetrathionates, dithionites, thiocyanates). Les conditions aptima de séparation des éléments étudiés ont été déduites des valeurs déterminées. On a tenté d'établir une relation entre les phénomènes chromatographiques et d'électrophorèse.*

INTERPRETATION DU SPECTRE R.P.E. DE L'O-DIMESITOILBENZENE PAR LA METHODE DES ORBITALES MOLECULAIRES

CORREIA, A. F. Neiva, VEIGA, J. dos Santos

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 67, (1964) (en portugais)

*L'interprétation théorique des spectres r.p.e. des cétyles *o*-dimesitoilbenzène est effectuée par la méthode des orbitales moléculaires. Les densités théoriques de spin  $\pi$  de l'électron célibataire de l'anneau de phénylène et les valeurs expérimentales des constantes hyperfines de séparation, sont comparées en ce qui concerne les protons de cet anneau, par la formule de McConnell. Les paramètres de Coulomb et de résonance qui interviennent dans les calculs sont acceptables du point de vue physique et en accord avec les valeurs préalablement utilisées pour interpréter les spectres r.p.e.*

SILVER COMPLEXES OF CINCHONA ALKALOIDS

SILVA, J. J. R. Fraústo da, Vaz, M. Cândida Trigo de Abreu

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 49, (1964) (in English)

*Silver forms with the major alkaloids of cinchona bark — quinine, quinidine, cinchonine and cinchonidine — complexes of the type  $MHL$ ,  $ML$ ,  $M_2L_2$ ,  $M_2L$  and  $M_3L_2$ . Stability constants of these complexes, determined by potentiometric titrations, are discussed in relation to the stereochemical configuration of the alkaloids.*

SCANDIUM, YTTRIUM, LANTHANIDES, THORIUM, ZIRCONIUM AND URANIUM SEPARATION BY ELECTROPHORESIS AND PAPER ADSORPTION AND PARTITION CHROMATOGRAPHY

CARVALHO, Rodrigo A. Guedes de

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 57, (1964) (in Portuguese)

*The  $R_F$  in adsorption and partition chromatography is determined and so are the apparent mobilities of lanthanides, scandium, yttrium, zirconium, thorium and uranium, using as eluents or electrolytes acids or salts containing sulphur (sulphuric acid and sulphates, sulphurous acid and sulphites, sulphamic acid, thiosulphate, dithionate, tetrathionate, dithionite, thiocyanate). The best conditions of separation of the studied elements are deduced from the determined values. Attempts to interpret the results and to relate the chromatographical phenomenon with the electrophoretic one are made.*

COBALT INTERFERENCE ON THE NICKEL DETERMINATION AS DIETHYLDITHIOCARBAMATE

PIMENTA, Antónia Borges

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 63, (1964) (in Portuguese)

*The interference of cobalt in the determination of nickel is studied by spectrophotometry with diethyldithiocarbamate in order to be able to determine vestiges of that element in uranium metal. Starting from spectrographically pure standards it was possible to identify the corrective factor to apply when both those metals are present.*

THE INTERPRETATION OF THE E.P.R. SPECTRUM OF O-DIMESITOILBENZENE BY THE METHOD OF MOLECULAR ORBITALS

CORREIA, A. F. Neiva, VEIGA, J. dos Santos

*Rev. Port. Quím.*, **6**, 67, (1964) (in Portuguese)

*The theoretical interpretation of the electronic paramagnetic resonance (e.p.r.) spectra of the *ortho* dimesitoilbenzene cetyls is effected by the simple method of molecular orbitals. The theoretical  $\pi$  spin densities of the unpaired electron in the phenylene ring and the experimental values of the hyperfine splitting constants for the protons of that ring are compared by the McConnell formula. The Coulomb and resonance parameters introduced in the calculations are physically acceptable and agree with the previous values used in the interpretation of e.p.r. spectra.*

---

*Silver forms with the major alkaloids of cinchona bark — quinine, quinidine, cinchonine and cinchonidine — complexes of the types MHL, ML, M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, M<sub>2</sub>L and M<sub>3</sub>L<sub>2</sub>. Stability constants of these complexes, determined by potentiometric titrations, are discussed in relation to the stereochemical configuration of the alkaloids.*

## SILVER COMPLEXES OF CINCHONA ALKALOIDS

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA  
M. CÂNDIDA TRIGO DE ABREU VAZ

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

---

### 1 — INTRODUCTION

In a previous work (1) we have shown that silver forms with quinine a series of complexes corresponding to the formulae MHL, ML, M<sub>2</sub>L and M<sub>2</sub>L<sub>2</sub>, and we have determined the stability constants of these species.

The formation of the different complexes depends on the particular conformation of the ligand and it seemed of interest to study the variation of stability in analogous complexes formed by the other major alkaloids of the cinchona bark, e.g., quinidine, cinchonine and cinchonidine.

Larger differences are, in principle, to be expected for the complexes of quinine and cinchonidine on one hand, and of cinchonine and quinidine on the other. Indeed, the absolute configuration of these alkaloids has already been determined and it was confirmed that quinine is methoxycinchonidine and quinidine is methoxycinchonine (2).

However, even within each pair of substances, some differences are also to be expected, because the methoxyl grouping will affect the basicity of the quinolinic nitrogen atom in the molecule of the alkaloids, thereby altering its coordinating ability.

In the present work we report values for the stability constants of all the silver complexes formed with each of the four alkaloids and discuss the variations observed in the results.

### 2 — EXPERIMENTAL

#### 2,1 — REAGENTS

All the products used were of analytical grade. The alkaloids were dissolved in  $1000 \times 10^{-3}$  M sulphuric acid to give  $10^{-3}$  M solutions of the species  $H_2L^{2+}$  (where L stands for the molecule of the respective alkaloids); in the case of quinine its acid sulfate is available so it was simply dissolved in water.

Carbonate-free potassium hydroxide was prepared according to the instructions of SCHWARZENBACH and BIEDERMAN (3).

Its ionic strength was made up to 0.100 M in potassium nitrate to take into account the neutralization of hydroxide and hydrogen ions which occurs in the titrations.

All the water used was de-ionised, e.g., distilled water passed through an Elgastat mixed bed ion-exchange resin.

#### 2,2 — TECHNIQUE

Dissociation constants of the  $H_2L^{2+}$  ions and the stability constants of the complexes of general formula  $Ag_xH_yL_z$  were determined by potentiometric titrations using a glass electrode (Radiometer G 2025 B) in a double walled vessel maintained at

20.0°C with circulating water pumped from a thermostat bath.

A saturated calomel used as reference was placed in a similar but smaller vessel connected to the first through a kind of Laitinen bridge of saturated  $\text{KNO}_3$  (4).

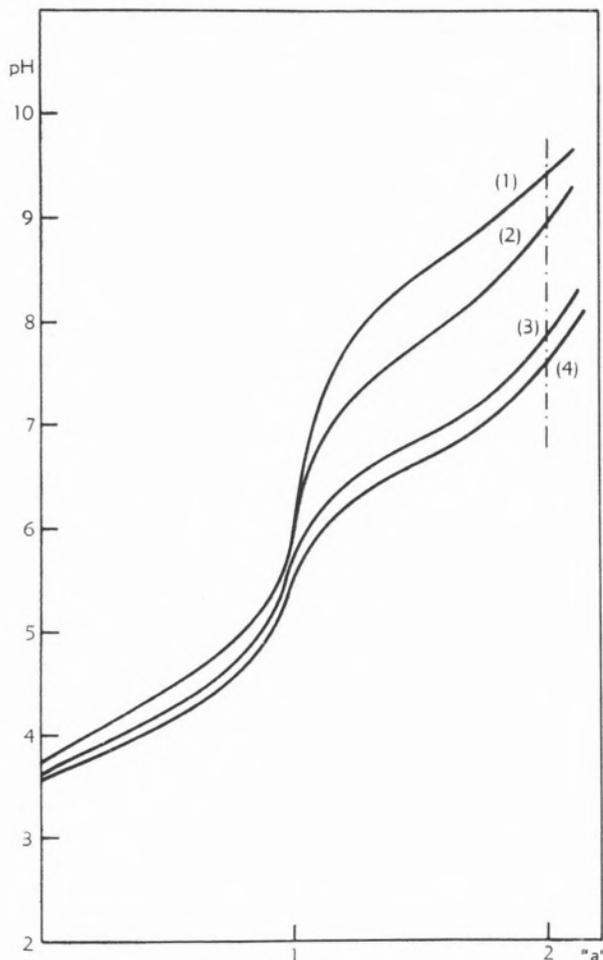


Fig. 1—Titration curves of quininium sulfate alone and in the presence of silver

- (1) Ligand alone; (2)  $C_M/C_L=1$ ;  
 (3)  $C_M/C_L=10$ ; (4)  $C_M/C_L=20$ .

The pH meter (Radiometer pHM4) was calibrated as a concentration probe by titrating perchloric, acetic and ethylene-diaminetetracetic acids and standardized each time with 0.050 M potassium hydrogen phthalate.

The solutions to be titrated were made up by taking 100.0 ml of the solution of the ligand, concentration  $C_L$ , and adding 10.0 ml of the solution of the metal salt, concentration  $C_M$ , and 10.0 ml of a potassium

nitrate solution, concentration such as to give a final ionic strength of 0.100 M. The initial total volume was thus 120.0 ml.

A more detailed description has been given elsewhere (5).

Three or four sets of titrations were performed in

Table I

TITRATIONS OF CINCHONINE BISULFATE

$$C_L=1.015 \times 10^{-3} \text{ M}; C_B=0.099 \text{ M}$$

| Volume of KOH | pH    |                        |                        |                        |
|---------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|
|               | $C_M$ |                        |                        |                        |
| v ml          | 0     | $1.000 \times 10^{-2}$ | $1.000 \times 10^{-1}$ | $2.000 \times 10^{-1}$ |
| 0.00          | 3.682 | 3.677                  | 3.604                  | 3.558                  |
| 0.10          | 3.802 | 3.781                  | 3.690                  | 3.627                  |
| 0.20          | 3.916 | 3.897                  | 3.787                  | 3.716                  |
| 0.30          | 4.037 | 4.020                  | 3.887                  | 3.807                  |
| 0.40          | 4.167 | 4.144                  | 3.998                  | 3.887                  |
| 0.50          | 4.305 | 4.281                  | 4.121                  | 3.997                  |
| 0.60          | 4.455 | 4.826                  | 4.261                  | 4.128                  |
| 0.70          | 4.635 | 4.597                  | 4.422                  | 4.290                  |
| 0.80          | 4.841 | 4.810                  | 4.631                  | 4.486                  |
| 0.90          | 5.168 | 5.110                  | 4.942                  | 4.797                  |
| 1.00          | 5.840 | 5.811                  | 5.663                  | 5.485                  |
| 1.10          | 7.532 | 7.266                  | 6.641                  | 6.443                  |
| 1.20          | 7.968 | 7.632                  | 6.925                  | 6.724                  |
| 1.30          | 8.237 | 7.850                  | 7.092                  | 6.895                  |
| 1.40          | 8.451 | 8.041                  | 7.241                  | 7.038                  |
| 1.50          | 8.622 | 8.217                  | 7.382                  | 7.178                  |
| 1.60          | 8.798 | 8.388                  | 7.513                  | 7.307                  |
| 1.70          | 8.986 | 8.564                  | 7.672                  | 7.467                  |
| 1.80          | 9.163 | 8.770                  | 7.850                  | 7.635                  |
| 1.90          | 9.357 | 9.006                  | 8.081                  | 7.847                  |
| 2.00          | 9.593 | 9.321                  | 8.302                  | 8.015                  |

each case. In the following tables the experimental results obtained in one of these sets are presented. In fig. 1 a set of titration curves is also presented.

### 2.3 — CALCULATIONS

The method used was described in a previous paper (1); a more detailed treatment is now presented.

It is based on the consideration of all the species which may be present during the titrations:

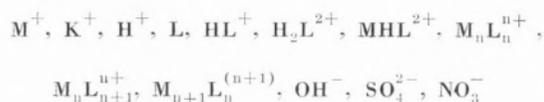


Table II

TITRATIONS OF QUININE BISULFATE

$$C_L = 1.015 \times 10^{-3} \text{ M}; C_B = 0.099 \text{ M}$$

| Volume of KOH | pH                     |                        |                        |
|---------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|               | C <sub>M</sub>         |                        |                        |
| v ml          | 1.000×10 <sup>-2</sup> | 1.000×10 <sup>-1</sup> | 2.000×10 <sup>-1</sup> |
| 0.00          | 3.729                  | 3.634                  | 3.568                  |
| 0.10          | 3.852                  | 3.740                  | 3.666                  |
| 0.20          | 3.981                  | 3.847                  | 3.755                  |
| 0.30          | 4.121                  | 3.970                  | 3.863                  |
| 0.40          | 4.252                  | 4.089                  | 3.977                  |
| 0.50          | 4.393                  | 4.220                  | 4.101                  |
| 0.60          | 4.549                  | 4.362                  | 4.233                  |
| 0.70          | 4.715                  | 4.536                  | 4.399                  |
| 0.80          | 4.921                  | 4.733                  | 4.607                  |
| 0.90          | 5.227                  | 5.039                  | 4.901                  |
| 1.00          | 5.904                  | 5.613                  | 5.466                  |
| 1.10          | 6.861                  | 6.165                  | 5.976                  |
| 1.20          | 7.203                  | 6.403                  | 6.210                  |
| 1.30          | 7.421                  | 6.573                  | 6.369                  |
| 1.40          | 7.607                  | 6.709                  | 6.502                  |
| 1.50          | 7.780                  | 6.834                  | 6.631                  |
| 1.60          | 7.963                  | 6.970                  | 6.767                  |
| 1.70          | 8.164                  | 7.111                  | 6.912                  |
| 1.80          | 8.386                  | 7.275                  | 7.082                  |
| 1.90          | 8.616                  | 7.502                  | 7.301                  |
| 2.00          | 8.961                  | 7.841                  | 7.641                  |
| 2.10          | —                      | 8.301                  | 7.991                  |

Here M<sup>+</sup> corresponds to Ag<sup>+</sup> added the nitrate, and L corresponds to the several ligands, added as acid sulfates.

The species with n > 2 have only a limited possibility of existence, and, in the conditions used, the complexes M<sub>n</sub>L<sub>n+1</sub><sup>n+</sup> are formed only in negligible amounts and can be disregarded in the calculations.

Considering all the remaining species, the total con-

centrations of the ligand and of the metal are given by

$$C_L = [L] + [HL^+] + [H_2L^{2+}] + [MHL^{2+}] + [ML^+] + 2[M_2L_2^{2+}] + [M_2L^{2+}] + 2[M_3L_3^{3+}] \tag{1}$$

Table III

TITRATIONS OF QUINIDINE BISULFATE

$$C_L = 1.000 \times 10^{-3} \text{ M} \quad * C_L = 1.012 \times 10^{-3} \text{ M}$$

$$C_B = 0.099 \text{ M} \quad C_B = 0.1065 \text{ M}$$

| Volume of KOH | pH             |                        |                        |                        |
|---------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|
|               | C <sub>M</sub> |                        |                        |                        |
| v ml          | 0              | 1.000×10 <sup>-2</sup> | 1.000×10 <sup>-1</sup> | 2.000×10 <sup>-1</sup> |
| 0.00          | 3.799          | 3.797                  | 3.705                  | 3.635                  |
| 0.10          | 3.940          | 3.926                  | 3.808                  | 3.731                  |
| 0.20          | 4.092          | 4.066                  | 3.923                  | 3.834                  |
| 0.30          | 4.241          | 4.208                  | 4.044                  | 3.940                  |
| 0.40          | 4.394          | 4.353                  | 4.165                  | 4.059                  |
| 0.50          | 4.558          | 4.501                  | 4.305                  | 4.162                  |
| 0.60          | 4.737          | 4.663                  | 4.460                  | 4.339                  |
| 0.70          | 4.939          | 4.845                  | 4.643                  | 4.456                  |
| 0.80          | 5.221          | 5.083                  | 4.793                  | 4.673                  |
| 0.90          | 5.763          | 5.444                  | 5.225                  | 4.997                  |
| 1.00          | 7.372          | 6.320                  | 6.000                  | 5.744                  |
| 1.10          | 7.931          | 7.236                  | 6.532                  | 6.340                  |
| 1.20          | 8.222          | 7.538                  | 6.757                  | 6.574                  |
| 1.30          | 8.443          | 7.745                  | 6.916                  | 6.735                  |
| 1.40          | 8.631          | 7.932                  | 7.060                  | 6.875                  |
| 1.50          | 8.805          | 8.102                  | 7.151                  | 7.009                  |
| 1.60          | 8.984          | 8.276                  | 7.333                  | 7.148                  |
| 1.70          | 9.182          | 8.475                  | 7.486                  | 7.300                  |
| 1.80          | 9.393          | 8.628                  | —                      | 7.494                  |
| 1.90          | 9.629          | 8.890                  | —                      | —                      |
| 2.00          | 9.863          | —                      | —                      | —                      |

$$C_M = [M^+] + [ML^+] + [MHL^{2+}] + 2[M_2L_2^{2+}] + 2[M_2L^{2+}] + 3[M_3L_3^{3+}] \tag{2}$$

From the electroneutrality condition

$$[M^+] + [H^+] + [K^+] + [HL^+] + 2[H_2L^{2+}] + [ML^+] + 2[MHL^{2+}] + 2[M_2L_2^{2+}] + 2[M_2L^{2+}] + 3[M_3L_3^{3+}] = [OH^-] + [NO_3^-] + 2[SO_4^{2-}] \tag{3}$$

But  $[\text{NO}_3^-] = C_M$  and  $[\text{SO}_4^{2-}] = C_L$ , and defining «a» — degree of neutralization — as the number of equivalents of base added per mole of ligand, it follows that

$$[\text{K}^+] = a C_L \quad (4)$$

Table IV

## TITRATIONS OF CINCHONIDINE BISULFATE

$$C_L = 1.005 \times 10^{-3} \text{ M}; C_B = 0.099 \text{ M}$$

| Volume of KOH | pH    |                        |                        |                        |
|---------------|-------|------------------------|------------------------|------------------------|
|               | $C_M$ |                        |                        |                        |
| v ml          | 0     | $1.000 \times 10^{-2}$ | $1.000 \times 10^{-1}$ | $2.000 \times 10^{-1}$ |
| 0.00          | 3.711 | 3.703                  | 3.604                  | 3.533                  |
| 0.10          | 3.820 | 3.813                  | 3.691                  | 3.612                  |
| 0.20          | 3.936 | 3.923                  | 3.785                  | 3.698                  |
| 0.30          | 4.058 | 4.038                  | 3.884                  | 3.793                  |
| 0.40          | 4.186 | 4.162                  | 3.995                  | 3.895                  |
| 0.50          | 4.328 | 4.300                  | 4.122                  | 4.014                  |
| 0.60          | 4.480 | 4.444                  | 4.262                  | 4.153                  |
| 0.70          | 4.652 | 4.618                  | 4.423                  | 4.315                  |
| 0.80          | 4.882 | 4.842                  | 4.642                  | 4.523                  |
| 0.90          | 5.249 | 5.192                  | 4.993                  | 4.901                  |
| 1.00          | 6.093 | 6.075                  | 5.780                  | 5.693                  |
| 1.10          | 7.399 | 7.103                  | 6.375                  | 6.203                  |
| 1.20          | 7.855 | 7.416                  | 6.612                  | 6.413                  |
| 1.30          | 8.122 | 7.619                  | 6.765                  | 6.565                  |
| 1.40          | 8.313 | 7.795                  | 6.897                  | 6.694                  |
| 1.50          | 8.482 | 7.965                  | 7.024                  | 6.823                  |
| 1.60          | 8.644 | 8.140                  | 7.155                  | 6.953                  |
| 1.70          | 8.803 | 8.323                  | 7.302                  | 7.092                  |
| 1.80          | 8.974 | 8.531                  | 7.473                  | 7.262                  |
| 1.90          | 9.163 | 8.780                  | 7.711                  | 7.485                  |
| 2.00          | 9.380 | 9.104                  | —                      | —                      |

From (1), (2) and (3), replacing  $[\text{NO}_3^-]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$  and  $[\text{K}^+]$  by their values:

$$(2-a) C_L - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] = 2 [\text{H}_2\text{L}^{2+}] + [\text{HL}^+] + [\text{MHL}^{2+}] \quad (5)$$

and

$$(2-a) C_L - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-] = 2 \cdot \frac{[\text{H}^+]^2 [\text{L}]}{k_1^{\text{H}} \cdot k_2^{\text{H}}} +$$

$$+ \frac{[\text{H}^+] [\text{L}]}{k_2^{\text{H}}} + K_{\text{MHL}} \cdot \frac{[\text{M}^+] [\text{H}^+] [\text{L}]}{k_2^{\text{H}}}$$

where  $k_1^{\text{H}}$  are the dissociation constants of the species  $\text{H}_1\text{L}$  and  $K_{\text{MHL}} = [\text{MHL}] / [\text{M}] [\text{HL}]$

The free ligand concentration will then be

$$[\text{L}] = \frac{(2-a) C_L - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{2 \cdot \frac{[\text{H}^+]^2}{k_1^{\text{H}} \cdot k_2^{\text{H}}} + \frac{[\text{H}^+]}{k_2^{\text{H}}} + K_{\text{MHL}} \cdot [\text{M}^+] \cdot \frac{[\text{H}^+]}{k_2^{\text{H}}}} \quad (6)$$

which may frequently be simplified to

$$[\text{L}] = \frac{(2-a) C_L - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{\frac{[\text{H}^+]}{k_2^{\text{H}}} (1 + K_{\text{MHL}} [\text{M}^+])} \quad (7)$$

The free ligand concentration may then be calculated if the  $k_1^{\text{H}}$ , the free metal concentration, the stability constant of the protonated complex and the pH of the solution are known.

Normally, this problem can only be solved by an iterative procedure, unless the free metal concentration is held approximately constant. This can be achieved using a large excess of the metal salt or equilibrating the solution with one of its sparingly soluble precipitates (5).

On the other hand, the stability constant of the protonated complex can easily be calculated when MHL is the only complex species containing M in a certain buffer region. For the purpose it is enough to determine a «conditional dissociation constant» of the ligand acid on that region.

The true dissociation constant is, without regard to the charges,

$$k_1 = \frac{[\text{H}] [\text{HL}]}{[\text{H}_2\text{L}]} \quad (8)$$

And the total concentration of ligand is

$$C_L = [\text{HL}] + [\text{H}_2\text{L}] + [\text{MHL}]$$

or

$$[\text{HL}] = C_L - [\text{H}_2\text{L}] - [\text{MHL}] \quad (9)$$

Hence

$$k_1 = \frac{[H] \{ C_L - [H_2L] - [MHL] \}}{[H_2L]}$$

$$= \frac{[H] C_L}{[H_2L]} - [H] - \frac{[MHL] [H]}{[H_2L]} \quad (10)$$

If the apparent dissociation constant  $k'_1$  has been determined ignoring MHL, its value will be

$$k'_1 = \frac{[H] C_L}{[H_2L]} - [H]$$

or

$$k_1 = k'_1 - \frac{[MHL] [H]}{[H_2L]} \quad (11)$$

Introducing  $K_{MHL}$ , it results:

$$k_1 = k'_1 - K_{MHL} \cdot \frac{[M] [H] [LH]}{[H_2L]}$$

or

$$k_1 = k'_1 - K_{MHL} \cdot k_1 \cdot [M] \quad (12)$$

This is equivalent to

$$k_1 (1 + K_{MHL} [M]) = k'_1 \quad (13)$$

Hence

$$\frac{k'_1}{k_1} = 1 + K_{MHL} [M]$$

and

$$pk_1 - pk'_1 = \log (1 + K_{MHL} \cdot [M]) \quad (14)$$

This expression results also directly from the definition of «conditional dissociation constant» and allows  $K_{MHL}$  to be calculated if  $[M]$  is held nearly constant, simply by determining the dissociation constant of the acid ligand on those conditions.

The deduction may now be continued, as follows:

From (1)

$$C_L - \alpha [L] = [MHL] + [ML] + 2 [M_2L_2] + [M_3L_2] + 2 [M_2L]$$

where

$$\alpha = 1 + \frac{[H^+]}{k_2^H} + \frac{[H^+]^2}{k_1^H k_2^H}$$

Hence

$$C_L - \alpha [L] = K_{MHL} \cdot \frac{[M] [H] [L]}{k_2^H} + [M] [L] K_{ML} + 2 \beta_{22} [M]^2 [L]^2 + \beta_{21} [M]^2 [L] + 2 \beta_{32} [M]^3 [L]^2 \quad (15)$$

Or, dividing by  $[M] [L]$  and rearranging,

$$\frac{C_L - \alpha [L]}{[M] [L]} - K_{MHL} \cdot \frac{[H]}{k_2^H} = K_{ML} + \beta_{21} [M] + \{ 2 \beta_{22} [M] + 2 \beta_{32} [M]^2 \} [L] \quad (16)$$

where

$$K_{ML} = [ML] / [M] [L]$$

$$\beta_{21} = [M_2L] / [M]^2 [L]$$

$$\beta_{22} = [M_2L_2] / [M]^2 [L]^2$$

$$\beta_{32} = [M_3L_2] / [M]^3 [L]^2$$

If species with  $n > 2$  are taken into account, a general equation analogous to (16) is obtained:

$$\frac{C_L - \alpha [L]}{[M] [L]} - K_{MHL} \cdot \frac{[H]}{k_2^H} = \sum_{n=1}^{\infty} n [M]^{n-1} [L]^{n-1} \{ \beta_{nn} + \beta_{(n+1)n} [M] + \beta_{n(n+1)} [L] \} \quad (17)$$

where

$$\beta_{11} = K_{ML}$$

Now, if  $[M]$  is held approximately constant, as in the case of the 10 : 1 and 20 : 1 titrations (tables I-IV) plots of

$$K = \frac{C_L - \alpha [L]}{[M] [L]} - K_{MHL} \cdot \frac{[H]}{k_2^H}$$

against  $[L]$  give straight lines, when the species with  $n > 2$  can be disregarded, which is the case.

The intercepts and the slopes of these lines are cal-

culated by the least squares method allowing the establishment of a system of equations which can be solved unequally for  $K_{ML}$ ,  $\beta_{21}$ ,  $\beta_{22}$  and  $\beta_{32}$ .

If curves were obtained instead of straight lines species with  $n > 2$  would have to be taken into account. The value used for  $[M]$  can be, in a first approximation, equal to  $C_M - C_L$ , being refined afterwards if wanted, although the correction does not affect appreciably the results.

For the 1:1 titrations  $[M]$ , cannot be considered as constant but, on the other hand, complexes  $M_2L$  and  $M_3L_2$  may also be disregarded since the amount of metal in solution is not sufficient for their formation be significative.  $K$  values may then be plotted against  $[M]$   $[L]$  values, refined by successive approximations.

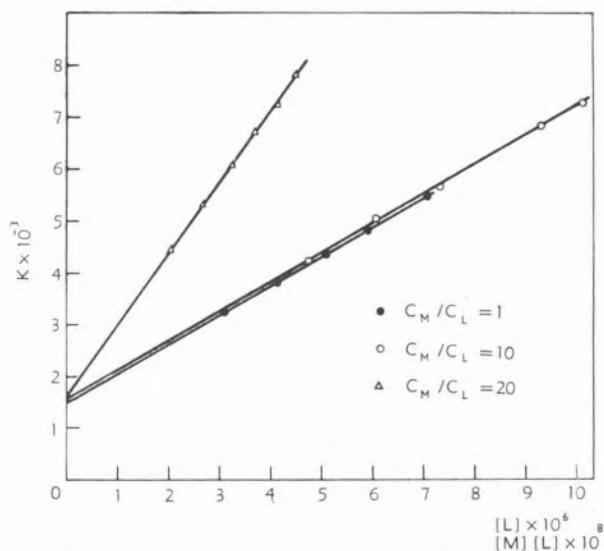


Fig. 2—Plots of  $K$  against  $[L]$  and  $[M][L]$  (equation 16) on titrations of quinidinium sulfate

Straight lines are again obtained, the intersect giving  $K_{ML}$  and the slope being equal to  $2\beta_{22}$ .

This method yields the stability constants of all the predominant species in solution and it affords, at the same time, a demonstration of their presence and justification for excluding species with  $n > 2$  in the general formula.

Some examples of the plots mentioned above are given in fig. 2.

### 3—RESULTS AND DISCUSSION

The dissociation constants of the  $H_2L^{2+}$  species, where  $L$  represents the molecule of the neutral alka-

loid, were calculated by the usual methods; the stability constants of the various silver complexes were obtained by the method just described. The results are summarized in table v.

The standard deviations for the values of the logarithms of the dissociation constants are  $\pm 0.01$  for each titration and  $\pm 0.03$  for a set of titrations; for the values of the stability constants the standard

Table V

#### STABILITY CONSTANTS OF PROTON AND SILVER COMPLEXES OF THE CINCHONA ALKALOIDS

T=20.0°C;  $\mu=0.1$  M ( $KNO_3$ )

| Species     |                   | Cincho-<br>nine | Quini-<br>dine | Quinine | Cincho-<br>nidine |
|-------------|-------------------|-----------------|----------------|---------|-------------------|
| $H_2L^{2+}$ | $pk_1^H$          | 4.22            | 4.46           | 4.36    | 4.24              |
| HL+         | $pk_2^H$          | 8.70            | 8.68           | 8.51    | 8.52              |
| AgHL        | $\log K_{MHL}$    | 2.02            | 2.00           | 1.98    | 2.04              |
| AgL         | $\log K_{ML}$     | 3.13            | 3.13           | 3.10    | 3.10              |
| $Ag_2L$     | $\log \beta_{21}$ | 3.86            | 3.80           | 4.46    | 4.20              |
| $Ag_2L_2$   | $\log \beta_{22}$ | 10.2            | 10.56          | 10.94   | 10.66             |
| $Ag_3L_2$   | $\log \beta_{32}$ | 11.7            | 11.95          | 12.45   | 12.28             |

deviations are, in general, smaller than  $\pm 0.05$ ; only in some cases is of the order of  $\pm 0.1$ .

The results presented for quinine are only slightly different from those published before (1); the differences are due to the fact that the new values are averages of several sets of titrations (three at least). As it can be seen, a value for  $\beta_{32}$  could now be obtained; the concentration of  $M_3L_2$  is small compared with that of  $M_2L_2$  or  $M_3L$ , explaining why no sensible errors result when that species is not taken into account.

The values obtained for the dissociation constants do not require further discussion;  $pk_1$  corresponds to the ionization of the quinolinium proton, whereas  $pk_2$  corresponds to the ionization of the proton bonded to the nitrogen atom of the quinuclidyl moiety.

For the stability constants two trends are apparent: on one hand, the values obtained for the  $M_2L$ ,  $M_2L_2$  and  $M_3L_2$  complexes of quinine and cinchonidine are

higher than those obtained for cinchonine and quinidine; on the other hand, the values for the complexes of quinine are higher than those for the complexes of quinidine and the values for the complexes of cinchonidine are higher than those for the complexes of cinchonine.

If one recalls the structure of these alkaloids (fig. 3) some similarities of behaviour will readily be understood.

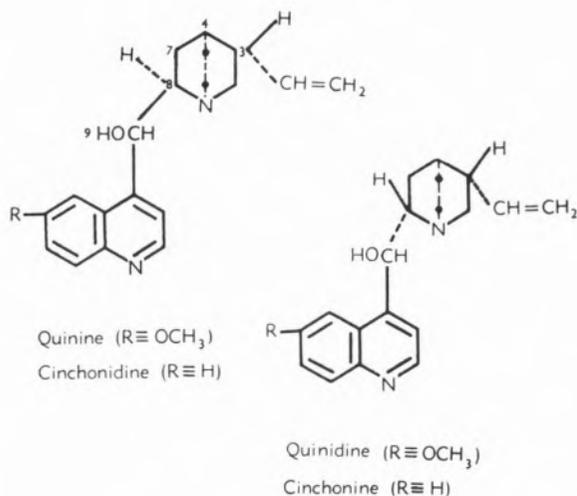


Fig. 3—Conformation at C(8) of the major alkaloids of the cinchona bark

Indeed, quinine and cinchonidine have the same configuration and the same happens for quinidine and cinchonine. The difference within each pair of alkaloids is a methoxyl group in the quinolinyl nucleus. This will affect the basicity of the quinolinic nitrogen atom but will not influence the stereochemistry of the complexes. One would then expect the values of  $\text{pk}_1$  for quinine and quinidine to be similar as for the pair cinchonine-cinchonidine. The values presented in table v show how closely this expectation is followed.

Since the values for the stability constants of the protonated complexes are closely related to the values of  $\text{pk}_1$ , it is not surprising, either, that they are also so similar.

For  $\text{pk}_2$  it appears that these values are influenced by the conformation at the carbon atoms  $\text{C}_{(8)}$  and  $\text{C}_{(9)}$  although the reason for the fact cannot be conclusively demonstrated (6).

The comparisons must then be established between quinine and cinchonidine, on one hand, and quinidine and cinchonine, on the other. The values summarized in table v show again how closely the experimental data follows the theoretical prediction —  $\text{pk}_2$  values for quinine and cinchonidine are 8.51 and 8.52, and for quinidine and cinchonine are 8.68 and 8.70. The normal ML complexes follow the expected trend, in agreement with the values of  $\text{pk}_2$ , although it is

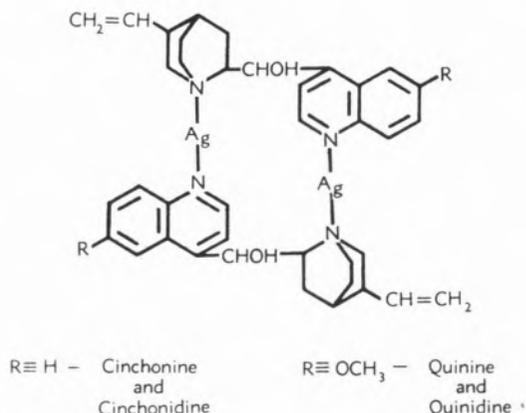


Fig. 4—Structural formula of the  $M_2L_2$  complexes

difficult to understand why an increase of 0.2 logarithmic units in the value of  $\text{pk}_2$  for cinchonine and quinidine leads to an increase of only 0.03 logarithmic units in the stability constants of the normal complexes of these substances.

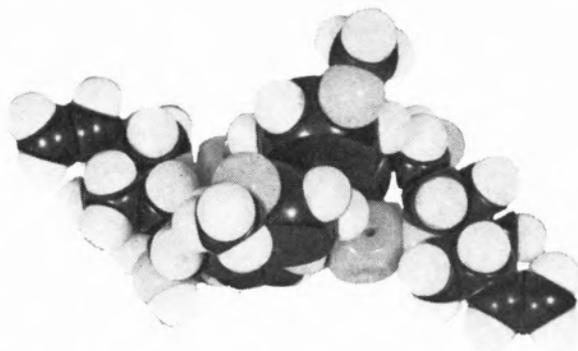


Fig. 5—Molecular model of the  $\text{Ag}_2L_2$  complex; L stands for the quinine molecule

Perhaps even more disturbing are the considerable differences verified in  $\log \beta_{21}$  values, in favour of the complexes of quinine and cinchonidine, relatively to the analogous complexes of the two alkaloids. The

values obtained were, however, reproducible in several sets of titrations and although the accuracy of the experimental data and the complexity of the calculations may cause some error, the differences found correspond probably to intrinsic differences in the complexes, suggesting that the orientation of the two nitrogen atoms, in the molecule of the ligand, relatively to each other, is not indifferent.

For the  $M_2L_2$  complexes a similar occurrence is found but it can be verified using molecular models, that it is indeed slightly easier for quinine and cinchonidine to adopt the conformation required for the formation of such complexes (fig. 4). This results from the particular conformation of the alkaloids at the carbon atom  $C_{(9)}$  (see ref. 2).

We have already shown that the  $M_2L_2$  complexes were predominant in solution, at least above pH7 (1). Their formation is easy due to the tendency of silver to linear coordination and molecular models (fig. 5) show also that no internal tensions are originated in the molecules of the ligands.

The formation of  $M_3L_2$  corresponds to opening the ring of the  $M_2L_2$  complexes which take up a further  $Ag^+$  ion. The concentration of these species is accordingly almost negligible and the same happens, by majority of reason, for higher complexes ( $n > 2$ , in the general formula).

The results obtained in this work show that the conformation of the alkaloids studied does not affect appreciably the stabilities of the complexes which they form with silver.

The differences observed are reduced and may be partially due to small experimental errors to which the method of computation is rather sensitive.

In particular the new experiments do not throw further light on the problem of the «protection» of colloidal silver halogenides discussed in the previous paper (1).

## REFERENCES

1. Silva, J. J. R. F. da, *Rev. Port. Quím.*, **4**, 119 (1962).
2. Rodd, E. H., «Chemistry of Carbon Compounds», vol. 4C, Elsevier, Amsterdam, 1960, p. 1889.
3. Schwarzenbach, G. and Biederman, W., *Helv. Chim. Acta*, **31**, 331 (1948).
4. Laitinen, H. A., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Edition)*, **13**, 393 (1941).
5. Schwarzenbach, G., Ackermann, H. and Maisser, B., *Helv. Chim. Acta*, **35**, 223 (1952).
6. Prelog, V. and Häfliger, O., *Helv. Chim. Acta*, **33**, 2021 (1950).

## RESUMO

*A prata forma com os alcalóides principais do grupo da quina — quinino, quinidina, cinchonina e cinchonidina — complexos dos tipos MHL, ML,  $M_2L_2$ ,  $M_2L$  e  $M_3L_2$ . Determinaram-se por potenciométrie as constantes de estabilidade desses complexos, relacionando-se as diferenças observadas com a configuração estereoquímica dos alcalóides.*

## SEPARAÇÃO DE ESCÂNDIO, ÍTRIO, LANTANÍDEOS, TÓRIO, ZIRCÓNIO E URÂNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA DE ADSORÇÃO E PARTIÇÃO EM PAPEL

Determinam-se os  $R_F$  em cromatografias de adsorção e partição e as mobilidades aparentes de lantanídeos, escândio, ítrio, zircónio, tório e urânio usando como eluentes ou electrólitos, ácidos ou sais de ácidos contendo enxofre (ácido sulfúrico e sulfatos, ácido sulfuroso e sulfitos, ácido sulfâmico, tio-sulfato, ditionato, tetracionato, ditionito, tiocianato). Dos valores determinados deduzem-se as melhores condições de separação dos elementos estudados. Fazem-se tentativas de interpretação dos resultados obtidos e procura-se relacionar o fenómeno cromatográfico com o electroforético.

RODRIGO A. GUEDES DE CARVALHO

Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)  
Faculdade de Engenharia — Porto

### 1 — INTRODUÇÃO

Num trabalho anterior (1) estudou-se o comportamento cromatográfico em papel dos lantanídeos, escândio, ítrio, zircónio, tório e urânio, usando ácido clorídrico como eluente. No presente trabalho, que é o segundo de uma série em curso, apresenta-se o comportamento cromatográfico e electroforético em papel dos mesmos elementos usando como eluentes ou electrólitos soluções aquosas de ácidos contendo enxofre (ácidos sulfúrico, sulfuroso e sulfâmico) e de sais de ácidos contendo enxofre (sulfatos de Li, Na, K,  $NH_4$ , Mg e Al, sulfato ácido de K, sulfitos neutro e ácido de Na, tiosulfato, ditionito, ditionato, tetracionato de Na e tiocianato de K).

O motivo que levou a esta experimentação foi o comportamento destes elementos em meio sulfúrico, que, por ser diferente do que se tinha observado noutros ácidos (HCl,  $HNO_3$ , HBr, HI, etc.), levou a explorar todo um grupo de agentes complexantes em que o enxofre pode intervir. Alguns destes complexos encontram-se já descritos na literatura (2) (3) (4) (5) (6) e alguns têm já sido explorados em cromatografia (7) (8).

### 2 — PARTE EXPERIMENTAL

A técnica cromatográfica seguida foi a ascendente e encontra-se já descrita (1). Além da 8-hidroquinolina, usou-se também uma solução alcoólica a

0,1% de xilenol-orange como revelador, pois em certos casos, nomeadamente em meio sulfatado, o primeiro revelador é muito pouco sensível.

Quanto à técnica seguida na electroforese, também foi já descrita em pormenor (9). Os reveladores usados foram os mesmos já citados.

### 3 — RESULTADOS

Os valores dos  $R_F$  e das mobilidades aparentes  $\times cm^{-1}$  são apresentados sob uma forma gráfica nas figs. 1 e 2, respectivamente. As condições de realização de cada ensaio são descritas no quadro I.

### 4 — DISCUSSÃO

#### 4.1 — CROMATOGRAFIA

Os lantanídeos apresentam um comportamento em meio contendo sulfatos e sulfitos que permite a separação dos quatro primeiros elementos dos quatro últimos em boas condições. A solubilidade dos sulfatos em água pode justificar em parte este comportamento, mas seria necessário conhecer também as solubilidades dos mesmos em álcool e as constantes de estabilidade dos complexos formados para tentar uma explicação mais completa.

De notar também a separação do Ce nos ensaios com  $H_2SO_3$ . A diferença de comportamento observada com os sulfatos de Li, Na e K por um lado, e os

de  $\text{NH}_4$ , Mg e Al por outro, é difícil de explicar. Com estes últimos, bem como com o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , há um arrastamento geral das manchas na frente do solvente. Poderia ser a formação de sais duplos pouco solúveis com os elementos alcalinos que não permitisse o seu arrastamento, ou uma diminuição do poder de adsorção da celulose quando se usam os sulfatos de  $\text{NH}_4$ , Mg ou Al como eluentes.

O *ítrio* apresenta sempre um comportamento semelhante ao dos lantanídeos pesados.

O *escândio* consegue separar-se bem dos lantanídeos, especialmente nos ensaios 8', 10' e 11'.

O *zircónio*, de uma forma geral, dá manchas alon-

gadas e retenções na origem, dada a facilidade de fenómenos de hidrólise. De salientar o  $R_F$  elevado, portanto pouco normal neste elemento, do ensaio com  $\text{K}_2\text{SO}_4$  2 M. À excepção deste ensaio, somente em meios ácidos se observam valores de  $R_F$  elevados (ensaios 1', 1'').

O *tório* apresenta frequentemente uma retenção na origem e uma mancha de  $R_F$  elevado, o que talvez seja de atribuir à competição entre um sal pouco solúvel (retenção) e um complexo que é arrastado pelo eluente. Entre as duas manchas há, como é corrente, uma zona de ligação.

O *urânio* apresenta geralmente valores altos de  $R_F$

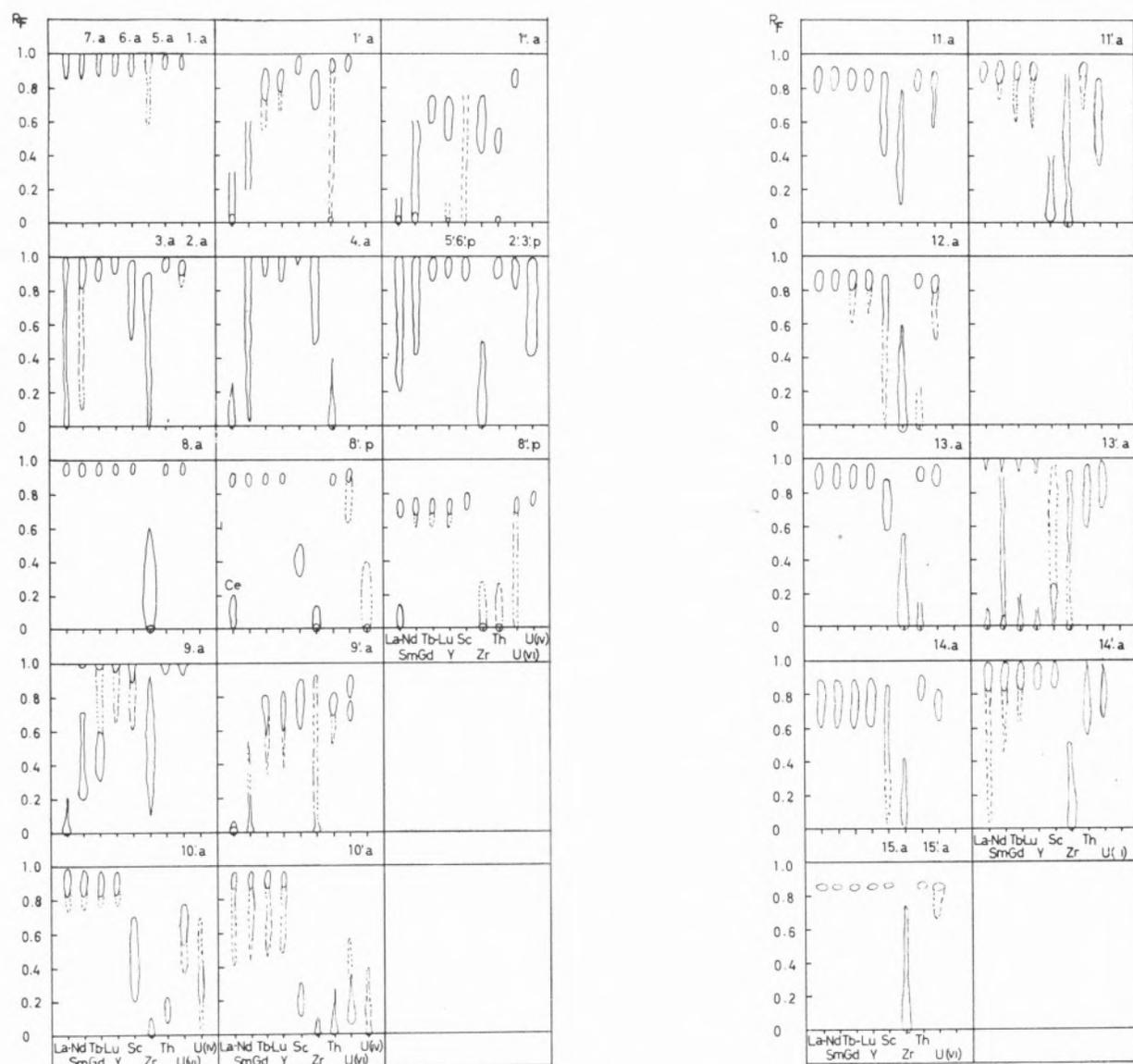


Fig. 1 — Cromatogramas dos ensaios 1 a 15.

que podem ser de atribuir à formação de compostos muito solúveis ou complexos aniônicos. De salientar o valor baixo de  $R_F$  verificado com a solução a 50 % de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ . Também de notar a possível separação de U (VI) e U (IV) registada nos ensaios. Duma forma geral, pode observar-se da comparação dos ensaios que um aumento da concentração do

eluente provoca um abaixamento dos  $R_F$  nas cromatografias de adsorção. De igual modo a adição de um solvente orgânico provoca um fenómeno semelhante.

A diminuição da concentração da água em qualquer dos casos citados pode ser a razão fundamental do comportamento registado.

## Quadro I

## COMPOSIÇÃO DOS ELUENTES E ELECTROLITOS UTILIZADOS

| Ensaio n.º | Reagente                          | Condições experimentais                             |               |                 |
|------------|-----------------------------------|---|---------------|-----------------|
|            |                                   | Cromatografia                                       | Electroforese |                 |
| 1          | $\text{H}_2\text{SO}_4$           | 1,3 M (a)   | 1 % (v/v)     | pH $\simeq$ 2   |
| 1'         | $\text{H}_2\text{SO}_4$           | 6M(50)+metanol (50) (p)                             | 5 % (v/v)     | (6 V.cm-1)      |
| 1''        | $\text{H}_2\text{SO}_4$           | 6M(50)+n - propanol (50) (p)                        | —             |                 |
| 2          | $\text{Li}_2\text{SO}_4$          | 1,3 M (a)   | 1 %           | pH $\simeq$ 6   |
| 2'         | $\text{Li}_2\text{SO}_4$          | 1,3M(40)+etanol (60) (p)                            | 10 %          |                 |
| 3          | $\text{Na}_2\text{SO}_4$          | 1,3 M (a)   | 1 %           | pH $\simeq$ 5,5 |
| 3'         | $\text{Na}_2\text{SO}_4$          | 1,3M(40)+etanol (60) (p)                            | 16 %          |                 |
| 4          | $\text{K}_2\text{SO}_4$           | 2 M (a)   | 1 %           | pH $\simeq$ 5   |
| 4'         | $\text{K}_2\text{SO}_4$           | —   | 10 %          |                 |
| 5          | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$      | 1,3 M (a)   | 1 %           | pH $\simeq$ 6   |
| 5'         | $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$      | 1,3M(40)+etanol (60) (p)                            | 20 %          | (12 V.cm-1)     |
| 6          | $\text{MgSO}_4$                   | 1,3 M (a)   | 1 %           | pH $\simeq$ 6   |
| 6'         | $\text{MgSO}_4$                   | 1,3M(40)+etanol (60) (p)                            | 20 %          |                 |
| 7          | $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$      | 0,43 M (a)  | —             |                 |
| 8          | $\text{H}_2\text{SO}_3$           | 0,12 M (a)  | 0,8 %         | pH $\simeq$ 2   |
| 8'         | $\text{H}_2\text{SO}_3$           | 0,12M(10)+etanol (90) (p)                           | —             |                 |
| 8''        |                                   | Metanol 1,9M em $\text{SO}_2$ (pH $\simeq$ 1,4) (p) | —             |                 |
| 9          | $\text{KHSO}_3$                   | 2M(pH $\simeq$ 5,2) (a)                             | 1 %           | pH $\simeq$ 5   |
| 9'         | $\text{Na}_2\text{SO}_3$          | 2M(pH $\simeq$ 10,0) (a)                            | 15 %          |                 |
| 10         | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 30 % (a)  | 0,1 %         |                 |
| 10'        | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ | 50 % (a)  | 5 %           |                 |
| 11         | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ | 5 % (a)   | 1 %           |                 |
| 11'        | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_6$ | 20 % (a)  | 10 %          |                 |
| 12         | $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ | 5 % (a)   | 1 %           |                 |
| 12'        | $\text{Na}_2\text{S}_4\text{O}_6$ | 20 % (a)  | 10 %          |                 |
| 13         | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ | 1 % (a)   | 1 %           |                 |
| 13'        | $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ | 30 % (a)  | 5 %           |                 |
| 14         | KSCN                              | 5 % (a)   | 1 %           |                 |
| 14'        | KSCN                              | 80 % (a)  | 40 %          | (11 V.cm-1)     |
| 15         | $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  | 1 % (a)   | 1 %           | (11 V.cm-1)     |
| 15'        | $\text{NH}_2\text{SO}_3\text{H}$  | 20 % (a)  | 10 %          | (11 V.cm-1)     |

## Observações:

— Os ensaios de cromatografia de adsorção são designados por (a) e os de partição por (p).

— Os ensaios de electroforese que não têm indicação das condições experimentais foram realizados a 16 V.cm-1.

— As mobilidades aparentes são medidas relativamente à mancha de hidroquinona.

## 4.2 — ELECTROFORESE

Os lantanídeos apresentam-se sempre catiónicos e com manchas alongadas quando são usadas baixas concentrações dos electrólitos. Nas altas concentrações os sulfatos e sulfitos apresentam-se aniónicos, enquanto que com o ácido sulfúrico e todos os outros electrólitos estudados se observam manchas catiónicas e menos alongadas. De notar as separações possíveis entre lantanídeos leves e pesados com soluções concentradas de sulfatos de sódio ou amónio. Em electrólitos diluídos é de esperar uma maior

e U são frequentemente aniónicas nestes mesmos electrólitos. Com electrólitos mais concentrados a natureza da carga mantém-se para os lantanídeos, excepto quando se usam sulfatos ou sulfitos como electrólitos, caso em que os complexos formados são aniónicos (provavelmente  $\text{La}(\text{SO}_4)_2^-$ ).

Será razoável admitir que o sulfato seja dos ligandos experimentados o que dá lugar a complexos mais estáveis com os lantanídeos, pois consegue, nas concentrações experimentadas, dar lugar à formação de complexos aniónicos. Com os restantes elementos é de salientar, além do sulfato, o poder complexante

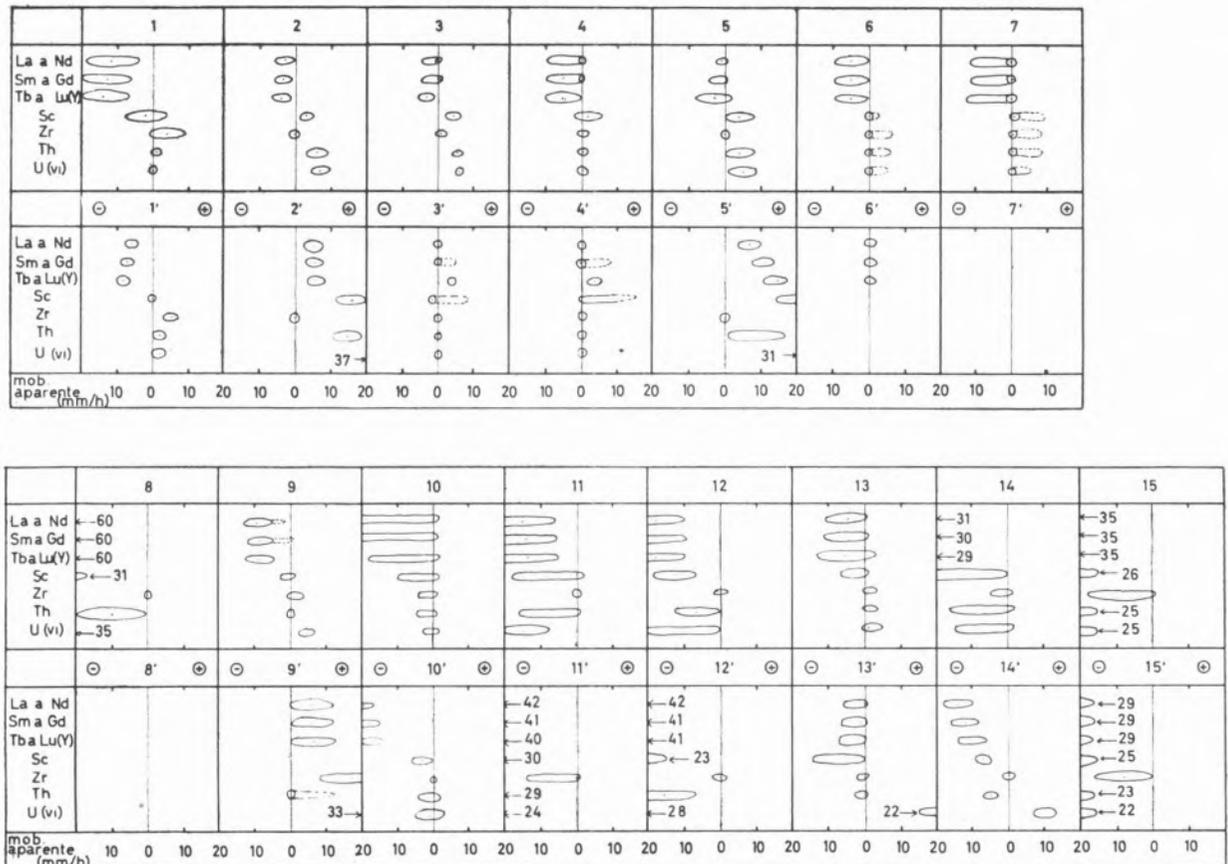


Fig. 2 — Foregramas dos ensaios 1 a 15.

difusão da mancha (9) e uma maior fixação ao papel por adsorção (10). As características eléctricas da mancha nestas condições deverão corresponder à natureza da carga que o ião complexo apresenta naquelas condições. Verifica-se, portanto, que com electrólitos diluídos as manchas de lantanídeos são sempre catiónicas, enquanto que as de Sc, Zr, Th

do ditonito, que já fornece complexos aniónicos em soluções de 1% de concentração.

No entanto, estas hipóteses podem não corresponder à realidade. Na verdade, WARD *et al.* (10) apresentam como exemplos os complexos negativos de Ni e Co com EDTA, os quais, apesar da sua elevada estabilidade, se comportam electroforéticamente como se

fossem os iões simples  $Ni^{2+}$  e  $Co^{2+}$ . Como explicação, sugere-se a diminuição de estabilidade dos complexos pelo aumento da força iónica da solução. É provável que esta mesma explicação possa adaptar-se ao presente caso, não esquecendo uma possível influência do pH do electrólito (repare-se, por exemplo, que, com os lantanídeos em meio sulfatado, sòmente em meio sulfúrico não há inversão de polaridade).

A maior compacidade das manchas e a diminuição das caudas com electrólitos mais concentrados deve ser de atribuir à diminuição da difusão da mancha em soluções concentradas e à menor adsorção pelo papel, por os centros activos deste estarem ocupados pelo electrólito. Fenómeno idêntico com causas semelhantes se passa em cromatografia de adsorção

com compostos suficientemente solúveis no eluente, em que as manchas alongadas observadas com eluentes diluídos desaparecem quando se aumenta a concentração do mesmo, provocando o seu arrastamento na frente do solvente. Se, porém, o composto é pouco solúvel, observa-se uma maior retenção na origem ou em zonas de baixo  $R_F$ .

Na maioria dos casos em que não há mobilidade de uma mancha trata-se da formação de um composto insolúvel, como se observa com o zircónio. Contudo, pode dar-se o caso da existência de um complexo elèctricamente neutro, o qual deveria apresentar em cromatografia de partição um  $R_F$  muito elevado. O escândio, nos ensaios 1', e o tório, nos ensaios 3', devem ser exemplos deste tipo de comportamento.

Quadro II

## SEPARAÇÕES POSSÍVEIS POR CROMATOGRAFIA

|             |                                     |                                     |   |   |  |         |   |        |
|-------------|-------------------------------------|-------------------------------------|---|---|--|---------|---|--------|
|             | La a Nd                             |                                     |   |   |  |         |   |        |
| La a Nd     | X                                   |                                     | Sm a Gd   |   |  |         |   |        |
| Sm a Gd     | 9'                                  | X                                   |   | Tb a Lu (Y)                                     |  |         |   |        |
| Tb a Lu (Y) | 1', 1'', 4, 9, 9'                   |                                     |   | X   |  | Sc      |   |        |
| Sc          | 1', 4, 8', 9, 9'                    | 1', 9'                              |   | X   |  | Zr      |   |        |
|             | 10, 10', 11'                        | 8', 10, 10', 11'                    | 8', 10, 10', 11'                                    |   |  |         |   |        |
| Zr          | 1', 1'', 4                          | 1'                                  |   | X   |  | Th      |   |        |
|             | 8, 8', 8'', 10, 10', 12, 13, 14, 15 | 8, 8', 8'', 10, 10', 12, 13, 14, 15 | 2', 3', 5', 6', 8, 8', 8'', 10, 10', 12, 13, 14, 15 | 2', 3', 5', 6', 8, 8', 8'', 10, 10', 13, 14, 15 |  |         |   |        |
| Th          | 9, 9'                               | 9'                                  |   | 8', 11'   | 2, 2', 3, 3', 5', 6', 8, 8', 9, 14, 14'    | X       |   | U (vi) |
|             | 8', 10, 10'                         | 8'', 10, 10'                        | 4, 8'', 10, 10'                                     | 4, 8''  | 4  |         |   |        |
| U (vi)      | 1', 1'', 9, 9'                      | 1', 1'', 9'                         | 1''   | 1'', 8''  | 1', 2', 3', 5', 6', 8, 8', 10, 13, 14, 14' | 1'', 10 | X |        |
|             | 10, 10', 11'                        | 10, 10'                             | 10, 10'   |   |  |         |   |        |

|   |                         |
|---|-------------------------|
|   | Y                       |
| X | $(R_{F_x}) > (R_{F_y})$ |
|   | $(R_{F_y}) > (R_{F_x})$ |

Quadro III

## SEPARAÇÕES POSSÍVEIS POR ELECTROFORESE

|             |   |   |   |                                    |                                       |                         |    |  |
|-------------|---|---|---|------------------------------------|---------------------------------------|-------------------------|----|--|
|             | La a Nd   |   |   |                                    |                                       |                         |    |  |
| La a Nd     | X   |   | Sm a Gd   |                                    |                                       |                         |    |  |
| Sm a Gd     | —   |   | X   |                                    | Tb a Lu (Y)                           |                         |    |  |
| Tb a Lu (Y) | 3', 4', 5'  | —   |   | X                                  |                                       | Sc                      |    |  |
| Sc          | 1', 2', 2', 3, 5, 8<br>10', 14'                       | 1', 2', 2', 3, 5, 8<br>10'                            | 1', 2', 2', 3, 5, 8<br>10'  | X                                  |                                       | Zr                      |    |  |
| Zr          | 1, 1', 2', 5, 8, 10, 11, 11',<br>12, 12', 14, 14', 15 | 1, 1', 2', 5, 8, 10, 11, 11',<br>12, 12', 14, 14', 15 | 1, 1', 2', 3, 4, 5, 8, 9, 10, 10',<br>11, 11', 12, 12', 14, 14', 15 | 1', 2', 5, 8, 11', 12,<br>12', 14' | X                                     |                         | Th |  |
| Th          | 1, 1', 2', 2', 3, 8, 10,<br>12', 14'                  | 1, 1', 2', 2', 3, 8, 10, 12',<br>14'                  | 1, 1', 2, 2, 3, 3, 4, 8, 9, 10,<br>12', 14'                         | —                                  |                                       | 2, 2', 3, 11', 12', 14' | X  |  |
| U (vi)      | 1, 1', 2', 2', 3, 5, 5', 9, 9',<br>10', 13', 14, 14'  | 1, 1', 2, 2, 3, 5, 5', 9, 9',<br>10', 13', 14, 14'    | 1, 1', 2, 2, 3, 3, 4, 5, 9, 9',<br>10', 13', 14, 14'                | 2', 5', 9, 13', 14'                | 2, 2', 3, 5', 8, 11, 12',<br>13', 14' | 2', 5', 9, 9', 13', 14' | X  |  |

## 5 — CONCLUSÕES

Os quadros II e III condensam as separações cromatográficas e electroforéticas possíveis nos casos estudados. Sômente se apresentam as separações satisfatórias, isto é, em que não há qualquer sobreposição de manchas.

## SUMMARY

The  $R_F$  in adsorption and partition chromatography is determined and so are the apparent mobilities of lanthanides, scandium, yttrium, zirconium, thorium and uranium, using as eluents or electrolytes acids or salts containing sulphur (sulphuric acid and sulphates, sulphurous acid and sulphites, sulphamic acid, thiosulphate, dithionate, tetrathionate, dithionite, thiocyanate). The best conditions of separation of the studied elements are deduced from the determined values. Attempts to interpret the results and to relate the chromatographical phenomenon with the electrophoretic one are made.

## BIBLIOGRAFIA

1. Maia, M. O. e Carvalho, R. A. G. de, *J. Chromatog.*, **8**, 245 (1962).
2. Pascal, P., «Nouveau Traité de Chimie Minérale», vol. 7, 2.º fasc., Masson, Paris, 1959, p. 881.
3. Pascal, P., «Nouveau Traité de Chimie Minérale», vol. 7, 2.º fasc., Masson, Paris, 1959, p. 882.
4. Pascal, P., «Nouveau Traité de Chimie Minérale», vol. 7, 2.º fasc., Masson, Paris, 1959, p. 885.
5. Pascal, P., «Nouveau Traité de Chimie Minérale», vol. 7, 2.º fasc., Masson, Paris, 1959, p. 887 e seguintes.
6. Fialkov, J. A. e Cheka, Z. A., *Zh. Neorgan. Khim.*, **4**, 1238 (1956).
7. Lederer, M., *Anal. Chim. Acta*, **15**, 122 (1956).
8. Edge, R. A., *J. Chromatog.*, **6**, 452 (1961).
9. González, C. G. e Carvalho, R. A. G. de, *Rev. Port. Quím.*, **5**, 188 (1963).
10. Miller, J., Pickering, W. F. e Ward, F. L., *Anal. Chim. Acta*, **14**, 538 (1956).

Estuda-se a interferência do cobalto na determinação do níquel, por espectrofotometria como dietilditiocarbamato, a fim de se poder determinar vestígios daquele elemento no urânio metálico. Partindo de padrões espectrográficamente puros, foi possível determinar o factor correctivo a aplicar na presença simultânea daqueles dois metais.

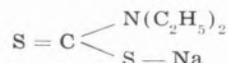
## SOBRE A INTERFERÊNCIA DO COBALTO NA DETERMINAÇÃO DO NÍQUEL COMO DIETILDITIOCARBAMATO

ANTÓNIA BORGES PIMENTA

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares  
Junta de Energia Nuclear  
Lisboa

### 1 — INTRODUÇÃO

As soluções aquosas do dietilditiocarbamato de sódio



produzem complexos corados com soluções diluídas neutras de cobre, níquel, cobalto e outros metais (1). O urânio dá uma cor amarelo-acastanhada com o reagente, mas desaparece em meio cítrico e amoniacal. Por vezes esses compostos, que são pouco solúveis, dão turvações que podem ser eliminadas por tratamento com solventes orgânicos, tais como álcool amílico, xileno, clorofórmio ou tetracloreto de carbono (1), (2).

O tetracloreto de carbono e o clorofórmio são os solventes preferidos. As soluções em clorofórmio são mais estáveis, mas o solvente tem a desvantagem de ser mais volátil e mais solúvel na água (2).

Vários investigadores se ocuparam do estudo destes complexos, entre eles CALLAN e HANDERSON (3), STRAFFORD, WYATT e KERSHAW (4), KARSTEN, RADEMAKER e WALRAVEN (5), HOLLAND e RITCHIE (6), mas só em 1946 (7) foi proposto o uso do reagente para determinação do níquel. Correções introduzidas ao método foram apresentadas mais tarde em 1954 (8). Não se encontrou, na bibliografia consultada, qualquer referência à acentuada interferência do cobalto na determinação do níquel. Com efeito, um dos principais problemas na análise de sistemas complexos

por espectrofotometria é a interferência de substâncias absorventes ao mesmo comprimento de onda. Tal é o caso dos complexos dietilditiocarbamatos de cobalto e de níquel.

O problema da interferência de substâncias estranhas em sistemas complexos pode ser encarado como dosagem simultânea de vários componentes. Se cada uma das substâncias seguir a lei de Beer e se as densidades ópticas forem aditivas, tem-se:

$$D_{\lambda^1} = \epsilon_{I(\lambda^1)} C_I + \epsilon_{II(\lambda^1)} C_{II} + \dots + \epsilon_{N(\lambda^1)} C_N$$

$$D_{\lambda^2} = \epsilon_{I(\lambda^2)} C_I + \epsilon_{II(\lambda^2)} C_{II} + \dots + \epsilon_{N(\lambda^2)} C_N \quad (1)$$

$$D_{\lambda^n} = \epsilon_{I(\lambda^n)} C_I + \epsilon_{II(\lambda^n)} C_{II} + \dots + \epsilon_{N(\lambda^n)} C_N$$

em que:

$D_{\lambda^1}, D_{\lambda^2}, \dots, D_{\lambda^n}$  são as densidades ópticas da mistura aos comprimentos de onda  $\lambda^1, \lambda^2, \dots, \lambda^n$ .

$C_I, C_{II}, \dots, C_N$  são as concentrações dos constituintes I, II, ... N e  $\epsilon$  os respectivos coeficientes de absorção.

Para determinar apenas um dos componentes da mistura, o método mais simples é seleccionar um comprimento de onda para o qual os restantes com-

ponentes tenham absorções nulas ou muito pequenas, isto é:

$$\epsilon_{II} = \epsilon_{III} = \dots = \epsilon_N = 0 \neq \epsilon_I$$

Donde, da 1.<sup>a</sup> equação do sistema (1), resulta:

$$D_{\lambda_1} = \epsilon_{I(\lambda_1)} C_I$$

ou

$$C_I = \frac{D_{\lambda_1}}{\epsilon_{I(\lambda_1)}} \quad (2)$$

Uma discussão completa sobre a maneira de conduzir tal análise é indicada por E. I. STEARNS (9).

Se, porém, não for possível conseguir uma região onde se verifique aquela condição, pode eliminar-se a influência das substâncias estranhas, com boa aproximação, determinando a densidade óptica apenas a dois ou a três comprimentos de onda, independentemente do número de substâncias absorventes que estejam presentes (10).

Este método é usado quando o composto a determinar tem um máximo de absorção na zona em que as impurezas têm uma absorção linear em relação à concentração, isto é, seguem a lei de Beer. Segundo ALLEN e RIEMAN (10), esses dois comprimentos de onda devem ser tais que a razão entre o coeficiente de absorção a um dado comprimento de onda para o coeficiente de absorção ao segundo comprimento de onda deve ser a mesma para todos os componentes, excepto para aquele que se pretende determinar, isto é:

$$\frac{\epsilon_{II(\lambda_1)}}{\epsilon_{II(\lambda_2)}} = \frac{\epsilon_{III(\lambda_1)}}{\epsilon_{III(\lambda_2)}} = \dots = \frac{\epsilon_{N(\lambda_1)}}{\epsilon_{N(\lambda_2)}} \neq K = \frac{\epsilon_{I(\lambda_1)}}{\epsilon_{I(\lambda_2)}} \quad (3)$$

De acordo com a referida teoria, aqueles investigadores (10) deduzem a seguinte expressão:

$$C_I = \frac{D_{\lambda_1} - KD_{\lambda_2}}{\epsilon_{I(\lambda_1)} - K\epsilon_{I(\lambda_2)}} \quad \text{ou} \quad C_I = PD_{\lambda_1} - QD_{\lambda_2}$$

em que

$$P = \frac{1}{\epsilon_{I(\lambda_1)} - K\epsilon_{I(\lambda_2)}} \quad \text{e} \quad Q = \frac{K}{\epsilon_{I(\lambda_1)} - K\epsilon_{I(\lambda_2)}}$$

## 2 — EXPERIÊNCIA

### 2,1 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS

#### 2,1,1 — Aparelhos e reagentes

Fizeram-se as medidas das absorções utilizando um espectrofotómetro Beckman DU equipado com dispositivo termostático com circulação de água a  $20,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$ .

Os valores de pH foram determinados com um Beckman H<sub>2</sub> (G).

Na preparação das soluções usou-se água redestilada, cuja pureza foi controlada por um conductímetro (metrohm E — 182) :  $\chi = 3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Prepararam-se soluções-padrão a partir de produtos espectrograficamente puros de níquel e de cobalto da marca Johnson, Mathey & Co., Ltd. Os padrões iniciais tinham as concentrações seguintes:

|               |           |
|---------------|-----------|
| Cobalto ..... | 1,424 g/l |
| Níquel .....  | 2,075 g/l |

As soluções para os ensaios foram obtidas diariamente a partir destas por conveniente diluição (2,85 µg/ml para o cobalto e 2,07 µg/ml para o níquel).

#### 2,1,2 — Processo

Aliquotas conjuntas das soluções-padrões de níquel e de cobalto foram tomadas em quantidades que va-

#### Quadro I

Determinação simultânea de níquel e cobalto com dietilditiocarbamato de sódio após extracção com tetracloreto de carbono

| Níquel (µg) |          | Desvios (µg) | Cobalto (µg) |          | Desvios (µg) |
|-------------|----------|--------------|--------------|----------|--------------|
| Tomado      | Encontr. |              | Tomado       | Encontr. |              |
| 4,1         | 8,5      | + 4,4        | 5,7          | 7,7      | + 2,0        |
| 4,1         | 11,0     | + 6,9        | 8,6          | 11,0     | + 2,4        |
| 4,1         | 13,0     | + 8,9        | 11,4         | 13,1     | + 1,7        |
| 6,2         | 6,9      | + 0,7        | 0,0          | 1,8      | + 1,8        |
| 4,1         | 4,9      | + 0,8        | 0,0          | 1,9      | + 1,9        |
| 0,0         | 8,6      | + 8,6        | 11,4         | 12,9     | + 1,5        |
| 4,1         | 8,3      | + 4,2        | 5,7          | 7,2      | + 1,5        |
| 4,1         | 12,5     | + 8,4        | 11,4         | 13,4     | + 2,0        |

Solução de níquel para as tomas: 2,07 µg/ml

Solução de cobalto para as tomas: 2,85 µg/ml

Volume da mistura + solução 0,1 N de HCl: 20 ml.

riaram de 0 a 6,2 µg para o níquel e 0 a 11,4 µg para o cobalto; aplicou-se a técnica conhecida (1), (2), (8) e leram-se as respectivas absorções aos comprimentos de onda de 367 µm para o cobalto e 328 µm para o níquel.

No quadro I indicam-se os resultados obtidos pela aplicação directa do método independentemente de qualquer correcção. Por eles se vê que os valores de cobalto são independentes da quantidade de níquel presente, mostrando apenas um desvio sistemático médio de 2 µg. Os resultados obtidos para o níquel aumentam em relação ao verdadeiro valor à medida que aumenta o teor em cobalto.

2,1,3 — Linearidade da absorção da substância estranha

A fig. 1 representa a função  $D = f[Co]$  em que soluções de concentração conhecida em cobalto foram

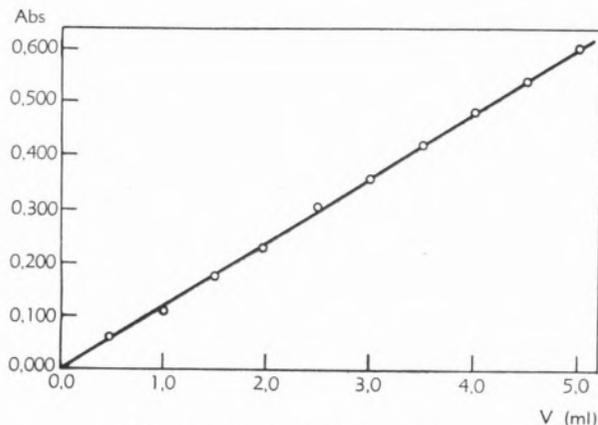


Fig. 1 — Variação da absorção em função da concentração em cobalto.

medidas ao comprimento de onda correspondente ao máximo de absorção do níquel,  $\lambda = 328 \text{ m}\mu$ .

Marcam-se em ordenadas os valores das densidades ópticas e em abcissas os volumes das tomas da solução-padrão de cobalto de concentração 2,85 µg/ml.

2,1,4 — Correcção angular

Prepararam-se soluções de cada uma das substâncias absorventes — 2,07 µg/ml para o níquel e 2,85 µg/ml para o cobalto — e registaram-se as densidades ópticas dos complexos aos diferentes comprimentos

de onda. Traçaram-se as curvas de absorção respectivas (fig. 2).

Aplicando a técnica de ALLEN e RIEMAN (10), foram seleccionados os dois comprimentos de onda a que

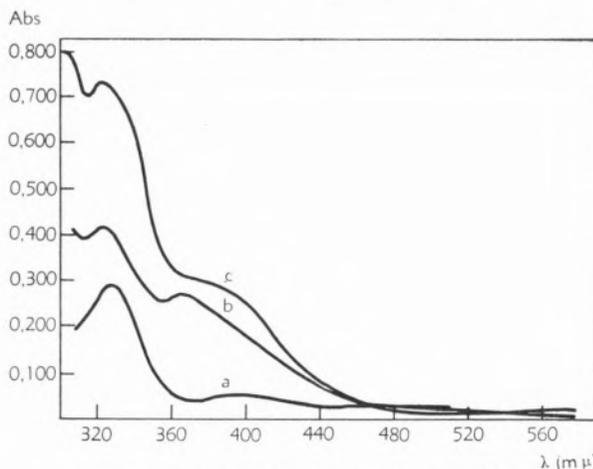


Fig. 2 — Espectros de absorção dos dietilditiocarbamatos de níquel, cobalto e níquel-cobalto.

- a — níquel
- b — cobalto
- c — níquel-cobalto

cada uma das soluções foi lida e determinadas assim as respectivas absorções (quadro II) e a expressão que dá a correcção a introduzir:

$$P = 20 \quad C = 20 D_{328\text{m}\mu} - 30 D_{360\text{m}\mu}$$

$$Q = 30 \quad \mu\text{g de níquel na toma}$$

Quadro II

DETERMINAÇÃO DE  $K$  e  $\epsilon_{I(\lambda_1)}$  e  $\epsilon_{I(\lambda_2)}$

| Substância   | Concent. na toma (µg) | D 328 mµ | D 360 mµ | ε 328 mµ | ε 360 mµ |
|--------------|-----------------------|----------|----------|----------|----------|
| Níquel (I)   | 2,07                  | 0,125    | 0,018    | 60,39    | 8,70     |
|              | 4,14                  | 0,248    | 0,029    | 59,90    | 7,01     |
|              | 6,21                  | 0,377    | 0,046    | 60,71    | 7,41     |
|              | 8,28                  | 0,507    | 0,060    | 61,23    | 7,25     |
|              | 10,35                 | 0,636    | 0,078    | 61,45    | 7,54     |
|              |                       | ε médio  |          | 60,74    | 7,58     |
| Cobalto (II) | 2,85                  | 0,134    | 0,085    | 47,02    | 29,82    |
|              | 5,70                  | 0,235    | 0,157    | 41,23    | 27,54    |
|              | 8,55                  | 0,372    | 0,249    | 43,51    | 29,12    |
|              | 11,40                 | 0,504    | 0,331    | 44,21    | 29,04    |
|              | 14,25                 | 0,612    | 0,413    | 42,95    | 28,98    |
|              |                       | ε médio  |          | 43,78    | 28,90    |

$$K = \frac{\epsilon_{II}^{(328)}}{\epsilon_{II}^{(360)}} = 1,51$$

Esta correcção foi aplicada a soluções em que a quantidade de cobalto variou de 2 a 10  $\mu\text{g}$  e a quantidade de níquel foi mantida constante e igual a 4,1  $\mu\text{g}$  (quadro III).

### Quadro III

Resultados de uma mistura sintética de níquel e cobalto

| Níquel tomado ( $\mu\text{g}$ ) | D 328 $\text{m}\mu$ | D 360 $\text{m}\mu$ | Níquel encontrado corrigido ( $\mu\text{g}$ ) |
|---------------------------------|---------------------|---------------------|---|
| 4,1                             | 0,489               | 0,189               | 4,1   |
| 4,1                             | 0,736               | 0,353               | 4,1   |
| 4,1                             | 0,289               | 0,050               | 4,3   |
| 4,1                             | 0,518               | 0,203               | 4,3   |
| 4,1                             | 0,648               | 0,296               | 4,1   |
| 4,1                             | 0,766               | 0,372               | 4,2   |

## 2,2 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

A experiência mostrou a validade desta técnica de correcção angular para o caso da determinação simultânea de níquel e cobalto como dietilditiocarbamatos por espectrofotometria.

O método é especialmente conveniente para a determinação de microquantidades de níquel e de cobalto em presença de quantidades apreciáveis doutros metais.

Deve, contudo, ter-se em conta que a lei de Beer seja seguida e que a absorção correspondente à impureza seja linear em relação à variação do comprimento de onda do máximo de absorção do composto a ser determinado.

## SUMMARY

*The interference of cobalt in the determination of nickel is studied by spectrophotometry with diethyldithiocarbamate in order to be able to determine vestiges of that element in uranium metal. Starting from spectrographically pure standards it was possible to identify the corrective factor to apply when both those metals are present.*

## BIBLIOGRAFIA

1. Chilton, J. M., *Anal. Chem.*, **25**, 1274 (1953).
2. Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», 3.<sup>a</sup> ed., Interscience, London, 1959.
3. Callan, T. e Handerson, J. A. R., *Analyst*, **54**, 650 (1929).
4. Strafford, F., *Analyst*, **70**, 232 (1945).
5. Karsten, P., Rademaker, S. C. e Walraven, J. J., *Anal. Chim. Acta*, **2**, 705 (1948).
6. Holland, E. B. e Richie, W. S., *J. Assoc. Offic. Agr. Chemists*, **22**, 333 (1939).
7. Alexander, O. R. e Linde, N. J., *Ind. Eng. Chem. (Anal. Edition)*, **18**, 206 (1946).
8. Chilton, J. M., *Anal. Chem.*, **26**, 942 (1954).
9. Stearns, E. I. e Mellon, M. G., *Anal. Chem.*, **25**, 1004 (1953).
10. Allen, E. e Rieman, W., *Anal. Chem.*, **25**, 1325 (1953).

## INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO RPE DO O-DIMESITOILBENZENO PELO MÉTODO DAS ORBITAIS MOLECULARES

A interpretação teórica dos espectros de ressonância paramagnética electrónica (r.p.e.) dos cetilos do ortodimesitoilbenzeno é efectuada pelo método simples das orbitais moleculares. Comparam-se as densidades teóricas de spin  $\pi$  do electrão celibatário no anel de fenileno e os valores experimentais das constantes hiperfinas de separação para os prótons desse anel, utilizando a fórmula de McConnell. Os parâmetros de Coulomb e ressonância introduzidos nos cálculos são fisicamente aceitáveis e de acordo com valores previamente utilizados na interpretação de espectros r.p.e.

A. F. NEIVA CORREIA

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares  
Lisboa

J. DOS SANTOS VEIGA

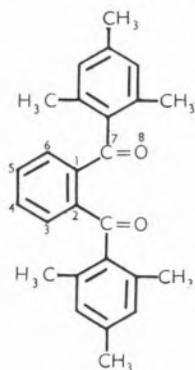
Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica  
Laboratório Químico da Universidade  
Coimbra

### 1 — INTRODUÇÃO

A fórmula de McConnell (1),  $a_H = Q_{CH}^H \rho_C$ , relacionando a constante de separação hiperfina,  $a_H$ , para um próton ligado a carbono aromático, com a densidade de spin celibatário,  $\rho_C$ , no átomo de carbono, tendo a constante  $|Q_{CH}^H|$  um valor na ordem dos 22-27 gauss, tem sido tão largamente discutida e utilizada na interpretação de espectros de Ressonância Paramagnética Electrónica (RPE), que as possíveis dúvidas quanto à sua validade numa boa aproximação estão ultrapassadas (2).

Para o cálculo teórico de  $\rho_C$ , a comparar com valores experimentais, o método das orbitais moleculares tem sido o mais utilizado, em virtude da sua simplicidade, como está divulgado na literatura científica (3).

No decurso duma investigação por RPE sobre a constituição das espécies químicas que resultam da reacção do orto-dimesitoilbenzeno (O-DMB) (I) com me-



I

tais alcalinos, tivemos necessidade de interpretar os seus espectros. Estes mostram que o electrão celibatário interacciona fortemente com o núcleo do metal alcalino e um par de prótons equivalentes e muito mais ligeiramente com outros prótons existentes no radical (4). À primeira vista a complexidade do composto parece ser um óbice a um cálculo teórico das densidades de spin celibatário pelos métodos simples das orbitais moleculares. Veremos, no entanto, como é possível, baseados nos trabalhos de CARRINGTON (2) e VINCOW e FRAENKEL (5), chegar a uma interpretação satisfatória.

### 2 — MÉTODO DAS ORBITAIS MOLECULARES; CÁLCULOS E DISCUSSÃO

No cálculo das orbitais moleculares de sistemas aromáticos pelo método simples de Hückel, a função de onda relativa ao sistema  $\pi$  de electrões considera-se como combinação linear das orbitais atómicas  $2p_z$ , centradas nos átomos do sistema. As energias dessas orbitais são funções dos conhecidos integrais de Coulomb,  $\alpha$ , e de ressonância,  $\beta$ . Quando o sistema possui heteroátomos, os integrais  $\alpha$  e  $\beta$  aparecem, para determinadas posições, sob a forma paramétrica do tipo  $\alpha = \alpha_c + \delta\beta_{cc}$  e  $\beta = \gamma\beta_{cc}$ , em que  $\alpha_c$  e  $\beta_{cc}$  são os integrais relativos ao átomo de carbono e ligação carbono-carbono não perturbados e  $\delta$  e  $\gamma$  parâmetros variáveis.

No caso do composto (I) haverá, pois, necessidade de utilizar, em princípio, parâmetros  $\delta$  e  $\gamma$  para as posições 7 e 8 e ligações 1-7 e 7-8.

## 2,1 — ASPECTO QUALITATIVO

Embora pudéssemos enveredar imediatamente por um processo de modificações sucessivas de parâmetros, sem qualquer base, até conseguir uma interpretação do espectro, o que seria com certeza muito trabalhoso e de solução duvidosa, pareceu-nos conveniente analisar qualitativamente o problema, seguindo as ideias de CARRINGTON (2).

O anião radical do orto-dimesitobenzeno pode considerar-se um derivado do benzeno, substituído por dois grupos em posição orto com efeito indutivo -I (que atraem electrões), em que numa primeira aproximação se não toma em conta o efeito conjugativo. De acordo com CARRINGTON, a orbital molecular de Hückel que no anião dos derivados do benzeno contém o electrão celibatário é uma das orbitais de antiligação que no benzeno se apresentam degeneradas e que se distinguem com as designações de simétrica (II) e anti-simétrica (III) representadas na fig. 1.

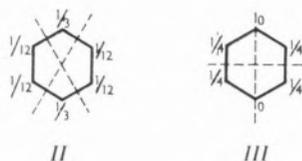


Fig. 1—Orbitais degeneradas de antiligação no benzeno, onde se indicam os planos nodais e as densidades de spin.

Como neste caso os substituintes têm efeito indutivo -I, a orbital favorecida será a orbital anti-simétrica (III), o que explica o espectro de tercetos observado como sendo devido aos prótons em posições 4 e 5.

Com esta interpretação simplificada seria de esperar um valor de cerca de 6 gauss para a constante de separação hiperfina protónica, enquanto que o valor observado é 2,5-2,7, conforme o metal alcalino (ver quadro I).

CARRINGTON e TODD (6) e RIEGER e FRAENKEL (7), na interpretação do espectro do ftalonitrilo, verificaram ser necessário considerar, num tratamento

quantitativo, o efeito conjugativo dos substituintes para conseguir um bom ajustamento entre as densidades de spin calculadas e as observadas. A analogia

## Quadro I

CONSTANTE DE SEPARAÇÃO HIPERFINA DOS PROTÕES NAS POSIÇÕES (4,5) E DENSIDADES DE SPIN CALCULADAS COM  $|a_H| = 25 \rho_C$

|    | $a_H$<br>(em gauss) | $\rho_C$ |
|----|---------------------|----------|
| Li | 2,52                | 0,101    |
| Na | 2,62                | 0,105    |
| K  | 2,69                | 0,108    |
| Cs | 2,67                | 0,107    |

com o nosso caso levou-nos a enveredar por um tratamento similar, utilizando o método de Hückel. Como a escolha dos parâmetros dos integrais de Coulomb e ressonância deve ser feita consoante a propriedade físico-química a interpretar, resolvemos

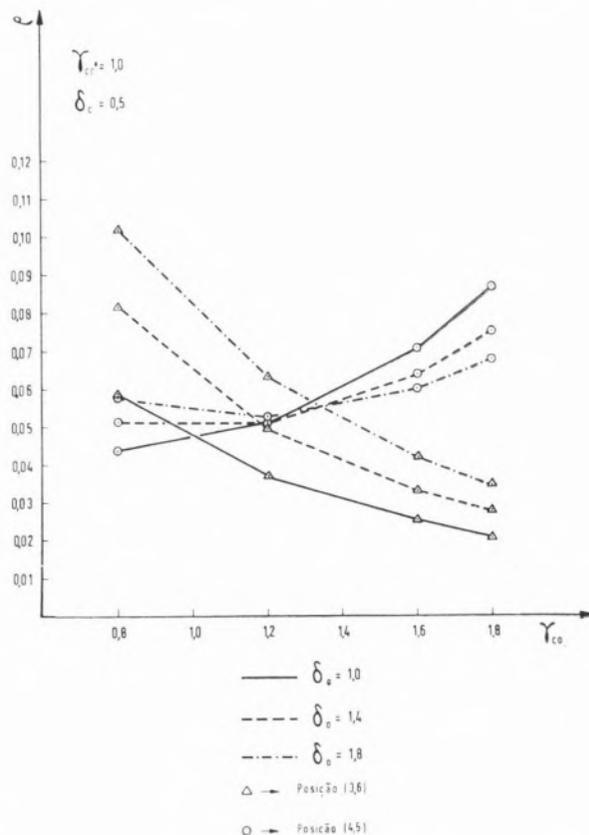


Fig. 2

basear-nos em valores prèviamente utilizados em interpretações de espectros de ressonância paramagnética.

## 2,2 — ASPECTO QUANTITATIVO

Da comparação dos resultados de RPE para a benzofenona e benzofenonas substituídas em posição

niaco é explicada pelo efeito conjugativo dos grupos fenilo (11).

Os espectros dos cetilos de o-DMB observados fornecem a indicação de que os grupos mesitilos ligados aos carbonos 7 e 9 se encontram fora do plano do fenileno, visto que o total de separação hiperfina atribuída ao grupo mesitilo é de cerca de 1 gauss, o que corresponde a uma deslocalização de menos de

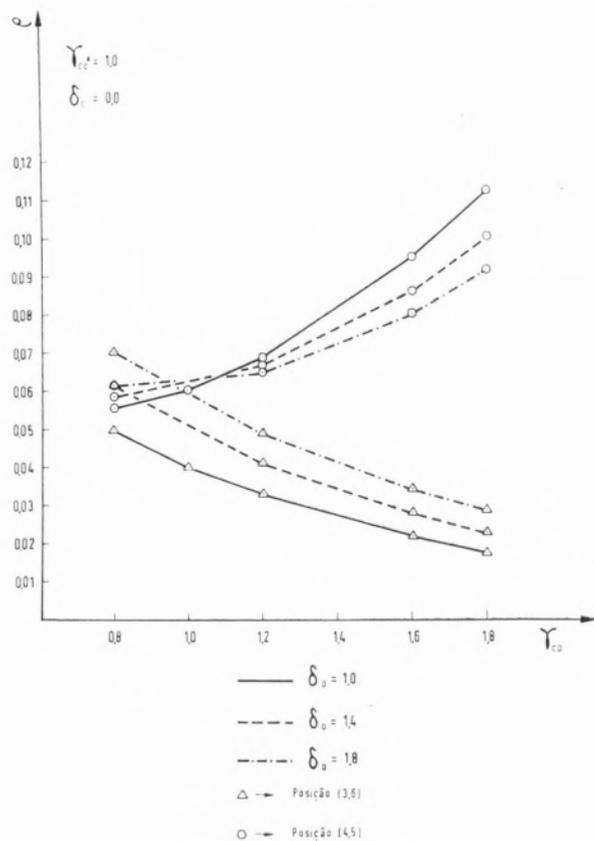


Fig. 3

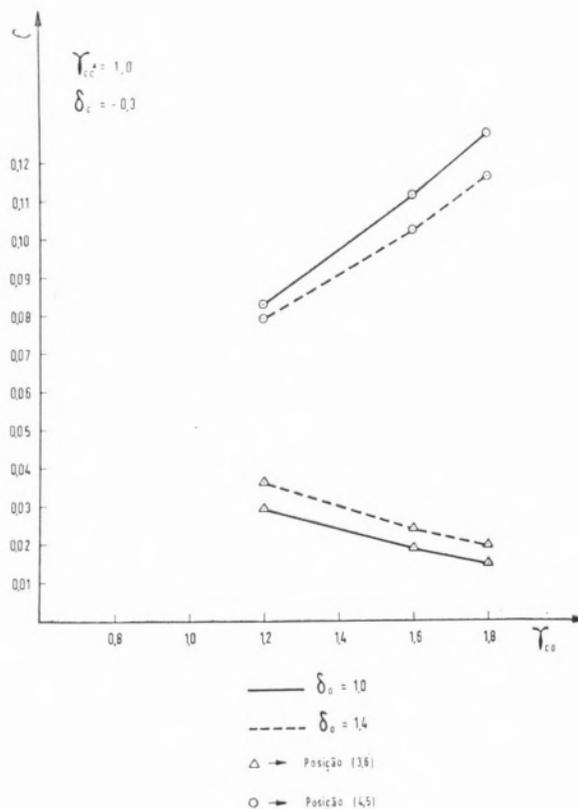


Fig. 4

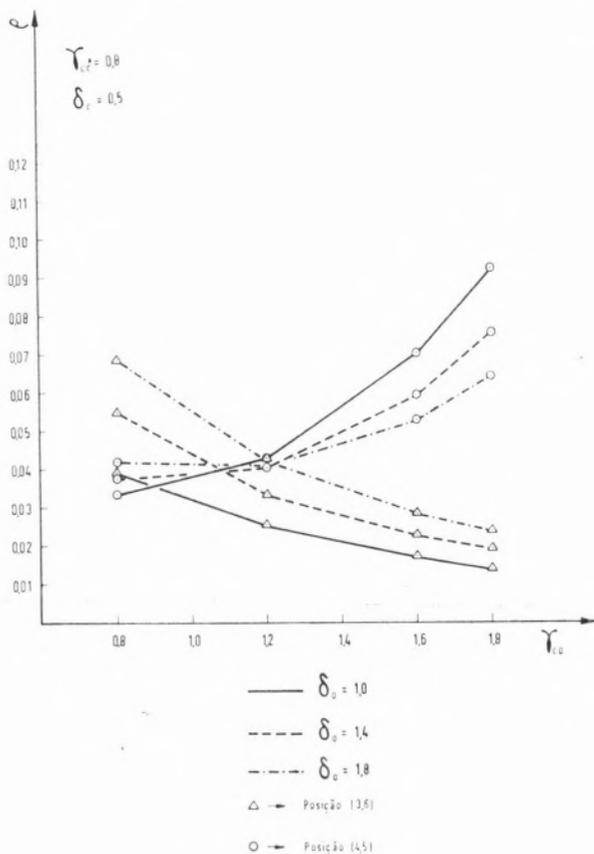
orto, conclui-se que há no segundo tipo de compostos um forte impedimento estereoquímico à coplanaridade (8). Semelhante informação foi obtida por estudo do espectro RPE do radical dimesitoilmetilo (9). Dessa não coplanaridade resulta um impedimento à conjugação, por parte do grupo mesitilo, o que explica certos resultados experimentais, como, por exemplo, a muito maior basicidade da dimesitilamina em relação à difenilamina (10), já que a baixa basicidade desta última relativamente ao amo-

4 % do electrão celibatário. Parece, portanto, lícito considerar o efeito dos grupos mesitilo como simplesmente indutivo.

Por outro lado, embora sem resultados quantitativos, as indicações de HINKEL e SUMMERS (10) sobre a forte basicidade da dimesitilamina sugerem que tal efeito seja do tipo +I (notação de Ingold), isto é, comparável ao grupo metilo. Nestas condições, ao parâmetro para o integral de Coulomb referente ao carbono em posição 7 deverá ser atribuído um valor negativo (12, 13).

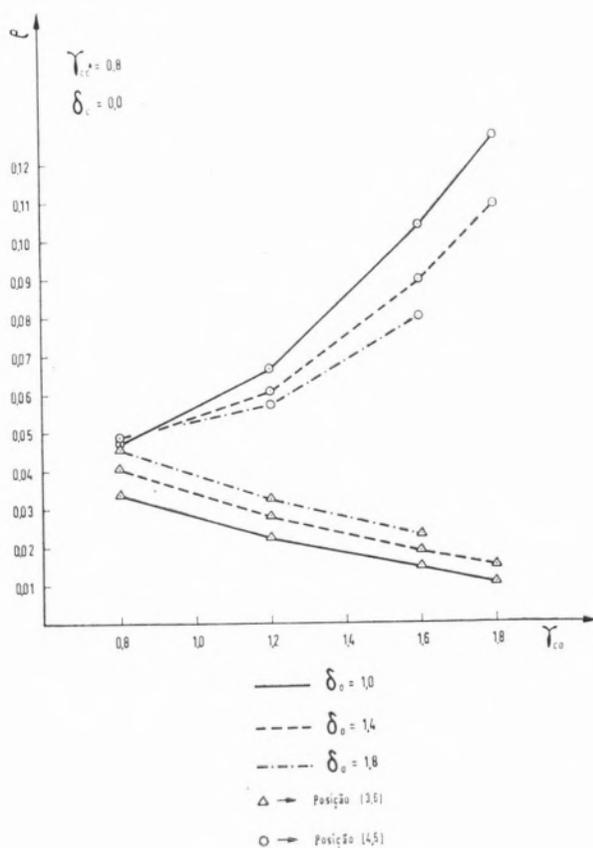
Para o parâmetro de ajustamento  $\gamma_{cc}^*$  relativo à ligação entre o grupo carbonilo e o anel de fenileno, análogamente a RIEGER e FRAENKEL (14), consideramos satisfatório um valor entre 1,0 e 0,8. Quanto aos parâmetros  $\delta_0$  e  $\gamma_{co}$ , a gama de valores citados na literatura científica é muito maior, pelo que ensaiámos  $1,0 \leq \delta_0 \leq 1,8$  e  $0,8 \leq \gamma_{co} \leq 1,8$ .

Os cálculos foram efectuados num computador IBM



densidades calculadas para as posições (3,6) e (4,5). Desta maneira obtêm-se duas famílias de curvas, uma para cada par de posições em função do valor do parâmetro  $\delta_0$ .

Para comparar os resultados obtidos dos espectros de RPE com aqueles valores teóricos, torna-se necessário calcular as densidades experimentais do electrão celibatário nas posições (3,6) e (4,5), o que se



1620, utilizando um programa elaborado de maneira a fornecer imediatamente os quadrados dos coeficientes da função orbital molecular de Hückel de antiligação, que contém o electrão celibatário. Resultados para as densidades de electrão celibatário calculadas deste modo para as posições (3,6) e (4,5) são apresentadas nos gráficos das figs. 2 a 7. Em cada um deles estão indicados os valores de  $\gamma_{cc}^*$  e  $\delta_c$  e a gama de parâmetros  $\delta_0$  utilizada, apresentando-se em abscissas os correspondentes a  $\gamma_{co}$  e em ordenadas as

faz a partir das constantes de separação hiperfina dos prótons usando a equação de McConnell com  $|Q_{CH}^H| = 25$  gauss. A complexidade dos espectros torna difícil a determinação desta constante para o par de prótons ligados aos carbonos (3,6), mas verifica-se que deve ser inferior a 0,3 gauss. A atribuição é feita de acordo com a discussão qualitativa anterior e os valores são apresentados no quadro I.

Pela análise comparativa dos gráficos conclui-se que os melhores resultados teóricos são obtidos utilizando

os gráficos III e VI. Por outro lado, os gráficos II, III, V e VI, para os quais  $\delta_c$  é nulo ou negativo, confirmam a atribuição teórica da maior constante hiperfina às posições (4,5), o que para os gráficos I e IV ( $\delta_c > 0$ ) só se conseguiria se se empregassem valores de  $\delta_o$  e  $\gamma_{co}$  fora das zonas habituais que são as consideradas. Tem-se também acordo com a atribuição do efeito +I ao grupo mesitilo. Sucede

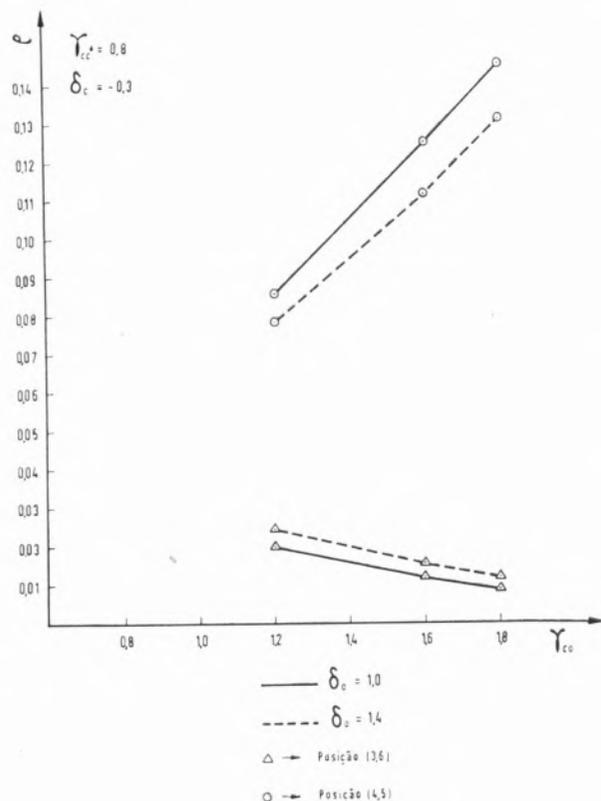


Fig. 7

ainda que os melhores valores  $\delta_o$  e  $\gamma_{co}$  com  $\delta_c$  negativo (gráficos III e VI) são comparáveis aos valores óptimos  $\delta_o = 1,2$  e  $\gamma_{co} = 1,56$  determinados por VINCOW e FRAENKEL (5) para semiquinonas. Finalmente, verifica-se também que a partir destes gráficos se prevê um valor baixo da constante hiperfina para as posições (3,6), de acordo com o observado.

## AGRADECIMENTOS

Estamos gratos ao Prof. B. J. Herold pelo interesse manifestado durante a realização deste trabalho. Ao Centro de Cálculo Científico do Instituto Gulbenkian de Ciência estamos reconhecidos pela valiosa colaboração prestada com a realização dos cálculos.

J. S. V. agradece à Comissão Coordenadora da Investigação para a OTAN uma bolsa de estudo.

A J. E. N. manifesta o seu reconhecimento à Agência Internacional de Energia Atômica pela generosa oferta ao L. F. E. N. do espectrómetro de ressonância paramagnética electrónica.

## SUMMARY

The theoretical interpretation of the electronic paramagnetic resonance (e.p.r.) spectra of the ortodimesitilbenzene cetyls is effected by the simple method of molecular orbitals. The theoretical  $\pi$  spin densities of the unpaired electron in the phenylene ring and the experimental values of the hyperfine splitting constants for the protons of that ring are compared by the McConnell formula. The Coulomb and resonance parameters introduced in the calculations are physically acceptable and agree with the previous values used in the interpretation of e.p.r. spectra.

## BIBLIOGRAFIA

- McConnell, H., *J. Chem. Phys.*, **24**, 764 (1956).
- Carrington, A., *Quart. Rev. (London)*, **17**, 67 (1963).
- Streitwieser, A., «Molecular Orbital Theory for Organic Chemists», John Wiley & Sons, New York, 1961.
- Herold, B. J., Correia, A. F. N. e Veiga, J. dos S., Trabalho em publicação.
- Vincow, G. e Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1333 (1961).
- Carrington, A. e Todd, P., *Mol. Phys.*, **6**, 161 (1963).
- Rieger, P. H. e Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2795 (1962).
- Maruyama, K., Tanikaga, R. e Goto, R., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **36**, 1141 (1963).
- Chesnut, D. B. e Sloan, G. J., *J. Chem. Phys.*, **35**, 443 (1961).
- Hinkel, L. E. e Summers, G. H. R., *J. Chem. Soc.*, 2813 (1952).
- Albert, A. e Serjeant, E. P., «Ionization Constants of Acids and Bases», Methuen & Co., London, 1962.
- Streitwieser, A. e Nair, P. M., *Tetrahedron*, **5**, 149 (1959).
- Bolton, J. R. e Carrington, A., *Mol. Phys.*, **4**, 497 (1961).
- Rieger, P. H. e Fraenkel, G. K., *J. Chem. Phys.*, **37**, 2811 (1962).

---

# INDÚSTRIA

## CARACTERÍSTICAS GERAIS DA INDÚSTRIA PETROQUÍMICA E SUA EXPANSÃO NA PENÍNSULA IBÉRICA

CARLOS LOPES VAZ

PEDRO ALVIM

Gabinete de Estudos da «Sacor»

Lisboa

---

1— O relevo que a petroquímica tomou nos nossos dias levou a reservar-lhe um lugar individualizado nas manifestações em que são abordados temas de ordem científica, tecnológica ou económica.

Essa autonomia não lhe é, no entanto, devida por uma técnica e metodologia específicas do seu processo de realização, nem tão-pouco por uma caracterização definida do ramo de actividade económica em que ela se impôs.

Para além da preocupação em definir ou pretensamente limitar o campo de acção da indústria petroquímica, tem muito mais relevância acentuar o interesse que resultou do encontro de uma indústria que tomou um incremento dinâmico durante o último conflito e o após-guerra — a indústria de refinação de petróleo — com uma indústria muito mais antiga e de características mais tradicionais — a indústria química. Deste encontro pôde esta última assimilar toda uma tecnologia evoluída e ao mesmo tempo reduzir os condicionalismos da sua expansão, que até aí se identificavam em grande parte com a natureza das matérias-primas.

Durante muito tempo a indústria química foi um privilégio das grandes potências e dos grandes grupos económicos, mas o advento da petroquímica veio abrir novas possibilidades de *expansão* a todo o Mundo, não só por permitir recorrer a uma fonte de matérias-primas praticamente inesgotável e que começou a ser transportada para toda a parte, mas também

pela facilidade em se poder recorrer a um processo e tecnologia de base já preparados, o que não acontecia com a indústria química tradicional. Para esta diferença de atitudes muito contribuiu a indústria de refinação de petróleo, que divulgou as suas técnicas e informações e onde a concorrência se passou a acentuar mais entre as empresas construtoras e fornecedoras dos processos do que propriamente entre os produtores.

A força impulsionadora da indústria de refinação de petróleo, que veio actuar no campo da indústria química numa altura em que esta preparava já por si o seu ambiente de crescimento, originou um dinamismo de expansão que bem se pode apontar como padrão da nossa época.

O estudo cronológico das actividades industriais mostra-nos que o ritmo de crescimento dos diversos ramos não é harmónico em todas as épocas e que se podem identificar períodos distintos caracterizados fundamentalmente pelo advento de determinadas actividades industriais. Assim se pode registar, numa ordem cronológica, uma sequência de períodos que foram marcados pela velocidade económica das seguintes indústrias:

- indústria têxtil
- metalurgia
- indústria eléctrica e electrónica
- indústria química.

Señdo a indústria química extremamente variada e interpenetrando praticamente em todos os ramos da actividade humana, dispõe naturalmente de condições que muito favorecem a sua expansão.

Não pode em boa verdade compreender-se a importância e evolução da indústria petroquímica sem a integrar no panorama da indústria química geral. Nos gráficos I e II sistematizam-se alguns valores estatísticos que realçam o ritmo de crescimento da indústria química relativamente à indústria em geral, e a participação crescente que vai tomando a produção petroquímica na indústria química, em especial no ramo da química orgânica.

Não pretendemos alongar a apresentação de mais elementos estatísticos, dado o carácter aleatório com que muitas vezes eles são calculados, mas os valores apresentados individualmente para cada país, eliminando as diferenças de critérios, são suficientemente representativos.

Além da contribuição que a petroquímica trouxe à indústria química nos aspectos de crescimento produtivo e evolução técnica, outras características merecem ser referidas.

Se, por um lado, a acessibilidade dos processos e das matérias-primas permitiu que novas empresas (especialmente as de refinação de petróleos) viessem participar no grupo extremamente reservado dos produtores químicos, começou, por outro lado, a desenvolver-se uma concorrência que até aí era pouco significativa, e as novas empresas compreenderam que só com o apoio de uma *estrutura de investigação* poderiam vencer os riscos da sua ousadia e enfrentar o desafio da indústria petroquímica, que se não compadecia com os métodos rotineiros. Todo este movimento de investigação levou ao aparecimento de *novos processos* e *novas aplicações*, assistindo-se assim, por um lado, a uma obsolescência rápida de processos que se ultrapassam e, por outro lado, a uma *flexibilidade* bem característica da indústria petroquímica, que permite estabelecer esquemas de produção substancialmente distintos a partir das mesmas matérias de base.

São por demais conhecidos os diagramas que sintetizam essa flexibilidade e onde se exprime que, partindo dum número limitado de compostos de primeira fabricação — olefinas, aromáticos, acetileno, gás de síntese —, a petroquímica se interpenetra no fim das cadeias em actividades tão diversas como a

dos plásticos, fibras, borracha, adubos, detergentes, tintas, insecticidas, etc.

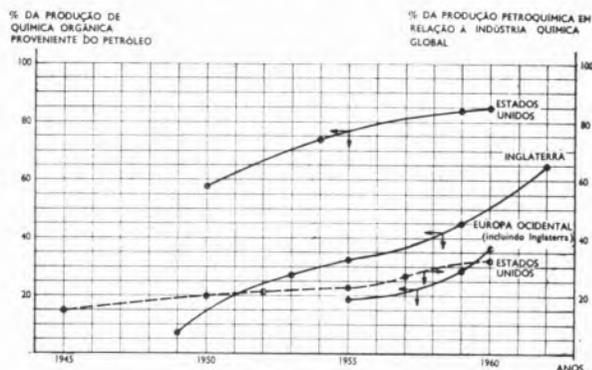
Este esforço de investigação impulsionou outros movimentos não menos importantes, como o da *formação e preparação de técnicos* e o próprio desenvolvimento da química teórica em determinados campos, particularmente o da *química macromolecular*.

Também no aspecto *financeiro* se reconhece uma chamada de *investimentos* que são geralmente *vultosos* nas unidades petroquímicas, não só pela complexidade que elas envolvem — as operações de purificação têm aqui mais relevo do que na refinação de petróleos — mas também pela circunstância de a indústria, por afinidades atávicas com a de combustíveis líquidos, se adaptar facilmente às *grandes capacidades unitárias*.

2 — Todo este ritmo de crescimento, que nos Estados Unidos se vem desenvolvendo desde a última guerra e na Europa se está a processar com as mesmas

Gráfico I

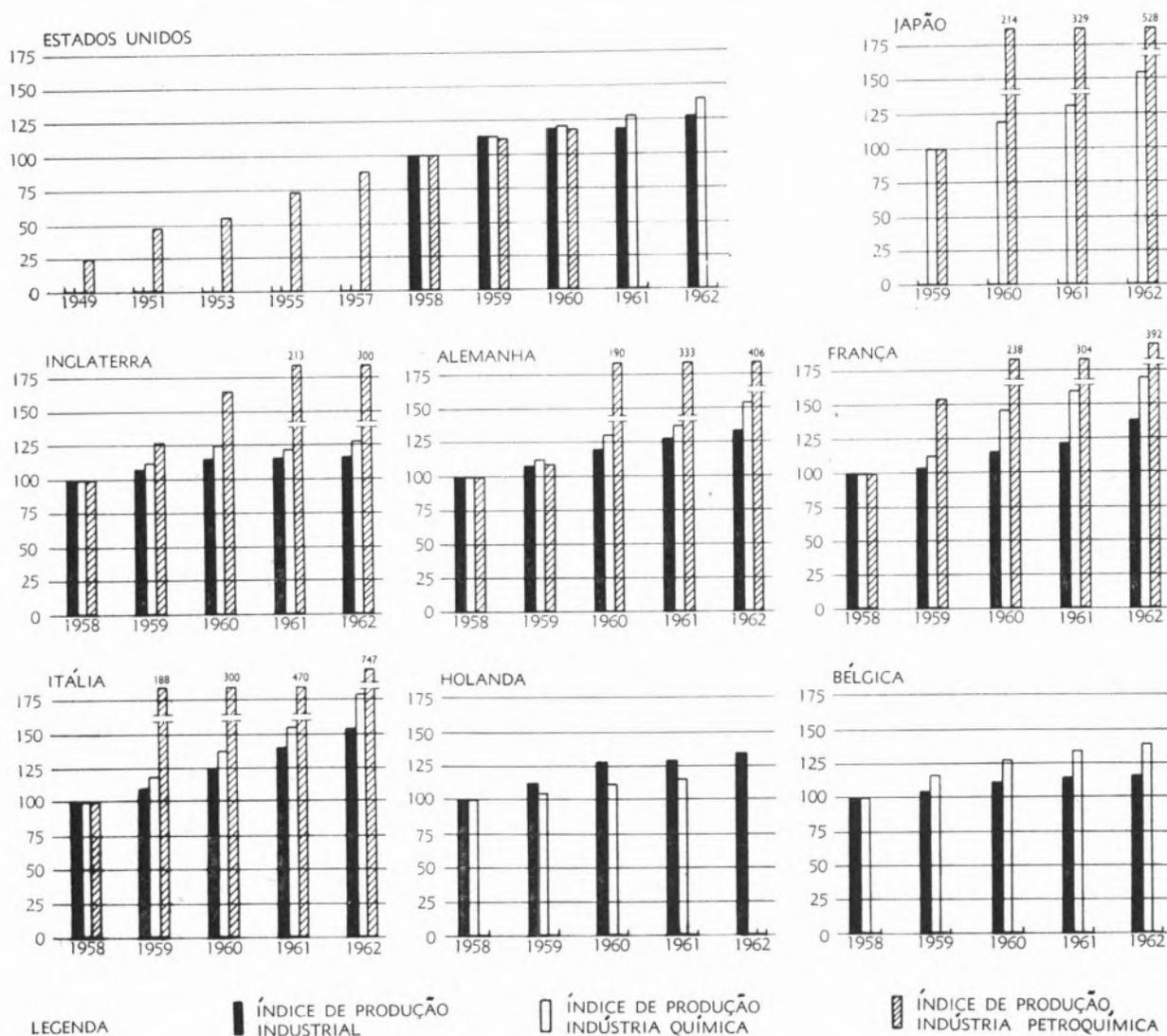
## EVOLUÇÃO DA PARTICIPAÇÃO DA PETROQUÍMICA NA PRODUÇÃO DA INDÚSTRIA QUÍMICA



características nos últimos treze anos, começou naturalmente a apresentar alguns sintomas de desequilíbrio, por ser difícil conjugar a evolução de consumo com a da produção. As *rentabilidades* começaram a ser afectadas e os preços dos produtos químicos, contrariamente aos de todos os outros produtos, têm-se mantido estacionários e, em muitos casos, acusado fortes reduções. As *capacidades unitárias* das instalações que se montam são cada vez mais elevadas no sentido de se procurarem custos mais baixos por uma redução dos encargos fixos, e, a par disso, outras medidas têm sido tomadas, especialmente nos Estados Unidos, onde os fenómenos neste

## Gráfico II

## COMPARAÇÃO DO RITMO DE CRESCIMENTO INDUSTRIAL COM O DA INDÚSTRIA QUÍMICA EM GERAL E PETROQUÍMICA



campo se acentuam mais cedo, com vista a encontrar as solicitações de equilíbrio mais adequadas. Merecem ser referidas especialmente as seguintes:

- prospecção e estudo de mercados;
- desenvolvimento das técnicas de comercialização e assistência de aplicação;
- relevo da formação de técnicos para a gestão de empresas químicas;
- investigação de novos produtos e de novas aplicações para os produtos existentes;

— interesse das empresas petroquímicas, inclusive já nos Estados Unidos, de integrarem nas suas instalações o ciclo completo de fabrico até aos produtos finais que vão ser utilizados por outros tipos de indústrias de transformação;

— ligação dos grandes grupos industriais (citamos, por exemplo, na Europa as ligações Montecatini-Shell, Pechiney-St. Gobain e a união dos principais grupos franceses no desenvolvimento petroquímico de Lacq).

3—O exame do panorama actual da indústria petroquímica e das perspectivas de evolução que se lhe antevêm tem particular interesse para os países de economia mais débil, que estão neste momento empenhados em fomentar o seu desenvolvimento.

Um dos aspectos mais positivos do mundo económico contemporâneo é a preocupação em elevar o nível de vida das nações menos evoluídas, o que tem conduzido a um grande movimento de cooperação técnica e financeira e ao estabelecimento de planos de desenvolvimento em diversas regiões. Entre os aspectos primários geralmente abordados nesses planos, situa-se a produção de energia, e daí o relevo que assume a refinação de petróleos. É assim normal que, em consequência disso, surja um desejo de se procurar, através duma complementaridade de produção petroquímica, uma integração industrial mais interessante. No entanto, as dificuldades já atrás referidas, a que não são por vezes estranhas intenções por parte dos grupos já estabelecidos de evitar o aparecimento de novos concorrentes, sugerem que devam ser devidamente ponderadas em cada caso as soluções a tomar.

As tendências de liberalização comercial e a formação de grandes zonas de mercados, também, por seu lado, aceleram a corrida para as grandes unidades de produção e dificultam, conseqüentemente, as possibilidades de mercados dos países industrialmente mais jovens, que terão de assegurar determinados quantitativos de colocação para conseguirem uma rentabilidade mínima.

Portugal e Espanha estão neste momento em pleno período de arranque da indústria petroquímica. Depois da 1.<sup>a</sup> experiência que se fez há dez anos em Tenerife com uma produção de aromáticos, e que teve de ser abandonada, estabeleceram-se com êxito na Península, nos últimos anos, algumas fabricações de gás de síntese para a produção de adubos. É esta a via habitual de arranque petroquímico nos países onde predominam os bens primários.

Terá interesse fazer uma análise sumária da situação da indústria química e da indústria de refinação de petróleos na Península, seguindo o mesmo método já anteriormente usado.

Como se vê pelo mapa anexo, as duas indústrias localizam-se fundamentalmente na periferia da Península, o que aliás se verifica em muitos outros tipos de actividades.

A indústria química da Península tem-se circunscrito, até ao presente momento, fundamentalmente às produções inorgânicas clássicas de base, embora em Espanha se tivesse desenvolvido com representação significativa a electroquímica e o aproveitamento de carvões. No entanto, estes sectores, em especial o dos carvões, estão a ser abandonados, o que origina, a par dos problemas de criação de novas indústrias, problemas de remodelação das existentes. Não dispomos de dados estatísticos completos e comparáveis para podermos apreciar a importância relativa da indústria química em cada um dos países da Península, mas cremos que em Espanha ela seja mais representativa no conjunto da produção industrial, muito embora necessite em muitos sectores uma actualização técnica e económica para melhoria da qualidade dos produtos e redução de preços ao nível do mercado europeu.

Uma grande parte das fabricações químicas da Península são feitas com produtos intermediários importados, devendo, portanto, naturalmente, desenvolver-se uma tendência de produção local desses compostos.

Portugal não dispõe de reservas de carvão e as produções inorgânicas de base não devem ter crescimento apreciável nos próximos anos. O desenvolvimento da indústria química, depois de se criar uma estabilidade, no campo dos adubos, onde já existem três instalações de amoníaco petroquímico, deverá orientar-se fundamentalmente no sector da química orgânica, que tem tido até à data uma importância escassa, e isso só poderá ser feito através da petroquímica.

Neste campo, a Espanha deu já recentemente um passo positivo com os complexos de Puertollano e Tarragona, onde vão desenvolver-se instalações com base no aproveitamento de olefinas obtidas por *steam cracking* de naftas.

Também em Portugal o arranque da petroquímica se deu no campo do gás de síntese, conjugando-se num dos esquemas essa produção com a do gás de cidade.

Os estudos que estão já desenvolvidos com vista ao crescimento deste sector estão mais orientados para a química dos aromáticos, em ligação com a refinaria que vai ser instalada no Porto.

Em ambos os casos parece, pois, que a petroquímica se desenvolverá, na Península, em ligação com a refinação de petróleos, que lhe cederá as bases, a menos

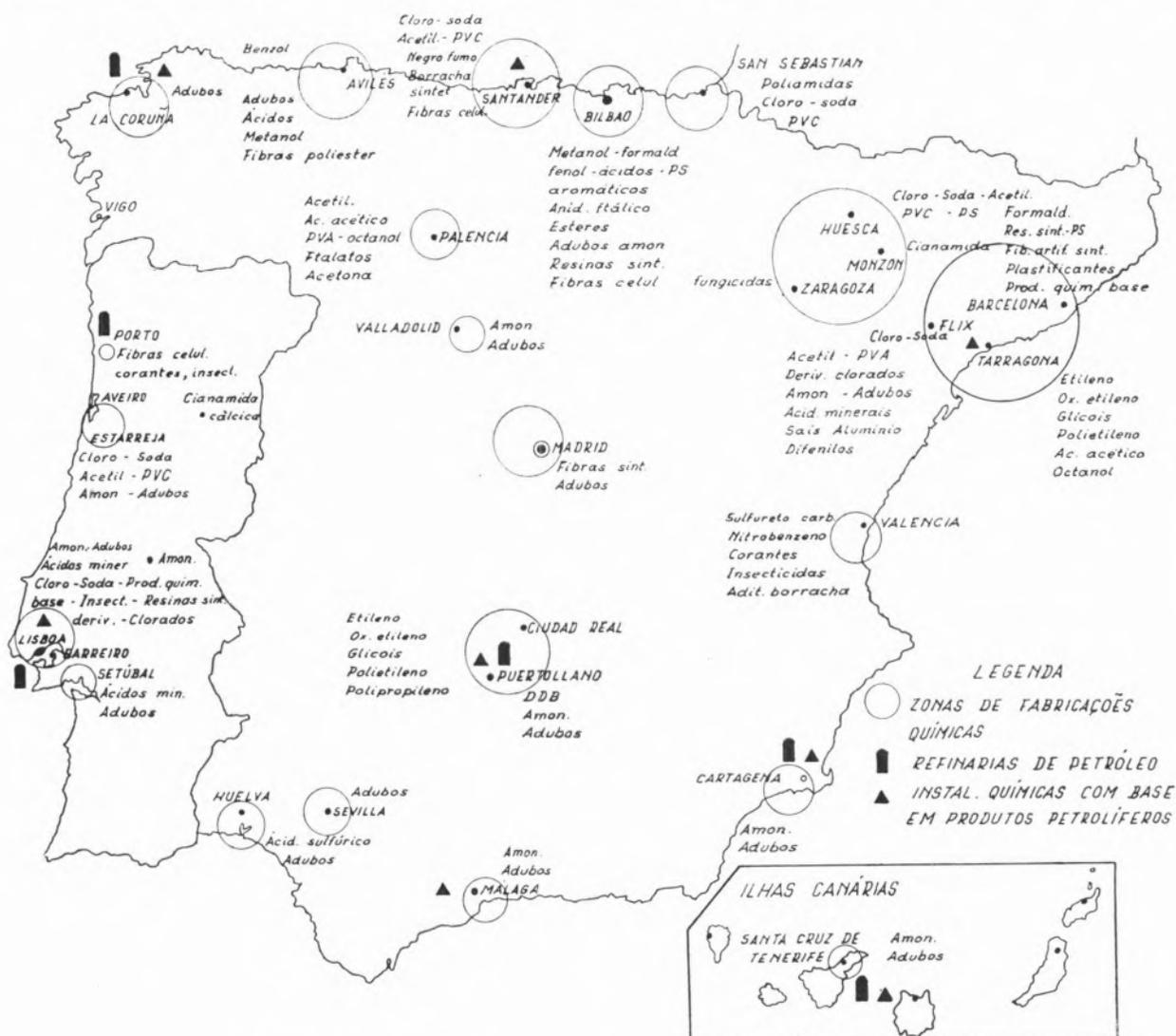
que futuramente o advento do gás natural venha interferir com outra orientação.

Uma vez que a petroquímica com base no acetileno parece perder terreno em face dos novos processos de aproveitamento do etileno, a orientação de se estruturar na Península uma petroquímica de olefinas e uma petroquímica de aromáticos deve corresponder a uma solução equilibrada, especialmente se houver a intenção de estender a toda a Península o mercado dessas produções e de se criar um espírito de colaboração que permita encontrar, através de esforços complementares, um caminho mais fácil e seguro.

4 — Certamente que os vínculos fortes já hoje existentes entre as economias de Portugal e da Espanha,

face ao mercado internacional, não deixarão de repercutir nos anos futuros a interligação cada vez mais íntima que os movimentos de integração económica vêm promovendo entre as economias dos diversos países europeus.

A este prisma, estamos em crer, se deverá encarar o estudo alicerçante de um desenvolvimento das relações económicas entre os dois países da Península Ibérica, nomeadamente no sector da Petroquímica. Com efeito, se a grande semelhança entre as economias tradicionais dos dois países terá até agora constituído o principal factor de um limitado e muito inconstante comércio entre Portugal e Espanha, é bem provável que venha a determinar, no futuro, uma mais frutuosa conjugação naquele sector — o industrial —, que poderosos motivos nos levam a



Distribuição geográfica das indústrias químicas e de refinação de petróleos na Península Ibérica.

considerar na primeira linha de um processo evolutivo das respectivas estruturas económicas.

Recentemente ainda, no Primeiro Colóquio Luso-Espanhol de Actividades Económicas, realizado em Lisboa, se reconhecia que «num mercado tão vasto como é o que o comércio internacional oferece para produtos industriais, o grau de concorrência entre Portugal e Espanha, nesses produtos, terá de ser forçosamente muito reduzido. Consequentemente, os meios económicos dos dois países, em vez de alimentarem preocupações sobre essa concorrência, só terão vantagens em pensar numa ajuda mútua».

O problema que assim se põe em termos gerais parece, *mutatis mutandis*, aquêle que verdadeiramente caracteriza o campo estrito da indústria petroquímica face aos estudos em curso nos dois países.

Portugal e Espanha, nesses produtos, terá de ser forçadamente sugerem, já terão decerto reconhecido que se podem proporcionar no referido sector uma complementaridade de actuações de efeitos reciprocamente valiosos.

A dimensão do mercado continental português aconselha a caminhar para uma declarada especialização, carecendo, assim, e fundamentalmente nos períodos iniciais de estruturação, de mercados que lhe proporcionem um escoamento eficaz das suas produções.

A Espanha, por outro lado, e mercê do mercado que lhe facultam os seus 32 milhões de habitantes, procurará numa crescente diversificação da produção as perspectivas que melhor se compadeçam com uma evolução equilibrada das suas balanças comercial e de pagamentos.

Evidentemente que a proximidade geográfica e a diferente orientação de que se revestirá o apetrechamento petroquímico português se apresentam como factores que poderão, àquele prisma, conter o interesse que resulta de poder a Espanha estruturar uma política industrial que o seu mercado potencial já levará a prever mas ainda não absorve senão em reduzida quota-parte.

Na medida, pois, em que venha a fortalecer-se uma análise destes problemas no espírito que a conjuntura económica internacional parece aconselhar, é bem possível que para ambos os países se encontrem, a par de idênticos obstáculos, soluções comuns ao mais eficaz desenvolvimento de um sector industrial neles ainda incipiente.

O desenvolvimento que a indústria petroquímica indubitavelmente conhece nos Estados Unidos da América e já, também, nalguns países europeus, designadamente na Alemanha, na Inglaterra, Itália, França — de modo geral, enfim, nos países membros do mercado comum —, impõe, por virtude das poderosas estruturas de produção e comercialização que vai promovendo, o estudo cuidadoso do dealbar de novas unidades, que, além do mais, radicando-se em países sem tradições na indústria química e que não dispõem por enquanto em território europeu da matéria-prima inicial — o petróleo bruto —, terão de arcar com todo o caudal de consequências de um desarmamento aduaneiro cujo processo nos parece irreversível.

Uma colaboração sólida entre os industriais dos dois países, sugerindo, decerto, um sempre útil confronto de experiências, poderá conduzir à melhor solução para uma capacidade técnica e de investigação, que, não existindo ainda, importa criar e fortalecer de molde a que se concedam bases suficientemente robustas a um sector industrial essencialmente evolutivo e, por essa mesma razão, carecido, como poucos, de uma actualizada organização da produção e respectiva prospecção comercial.

Até que ponto não conteria interesse pensar-se, ao nível privado, numa institucionalização de esforços para o estudo das condições de mercado e sua conquista através de uma bem estruturada rede distribuidora fortemente apoiada numa política concertada de produções, seria um outro aspecto cujas implicações apenas poderiam representar um passo valioso ao equilíbrio das explorações ibéricas.

É certo que também aqui o protecționismo, por enquanto elevado em Portugal e Espanha, ou o facto de Portugal se inscrever entre os países membros da EFTA, de que a Espanha está alheada, poderão constituir factores desfavoráveis à intensificação dessas relações forçosamente benéficas à expansão da indústria petroquímica na Península Ibérica.

Não esqueçamos, no entanto, que estas e outras limitações, nomeadamente as decorrentes da cláusula de nação mais favorecida do GATT, não poderão sobrepor-se à realização de acordos bilaterais que se coordenem com posições de complementaridade industrial e comercial susceptíveis, por si só, de originar as providências fiscais que os respectivos governos certamente se regozijam em proporcionar na sequência do mais construtivo espírito do já existente acordo ibérico.

---

# INDÚSTRIA

## CONSEQUÊNCIAS DA INFLUÊNCIA DA POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA SOBRE O FUNCIONAMENTO DE INSTALAÇÕES FABRIS, EM ZONAS INDUSTRIAIS

ANÁLISE DOS EFEITOS E COMPORTAMENTO DE HIDROCARBONETOS EM UNIDADES DE FRACCIONAMENTO DE AR LINDE-FRAENKL

EMANUEL VIEIRA ALBERTO

Sociedade Portuguesa de Petroquímica  
Lisboa-Portugal

---

### 1 — INTRODUÇÃO

Este trabalho tem como finalidade principal mostrar efeitos perniciosos de certas substâncias que poluem a atmosfera em zonas industriais, sobre o funcionamento de instalações fabris.

Este assunto é de natureza geral, mas apresenta aspectos particulares para cada lugar considerado. Estudaremos e analisaremos, à luz de dados concretos, o caso que está à nossa mão, na convicção, no entanto, de que as características de que se reveste serão observáveis noutros lugares. Por isso, cremos que, embora não trazendo a lume novidades sensoriais, ficará, pelo menos, a virtude de, mais uma vez, se chamar a atenção, de quantos se ocupam ou relacionam com actividades industriais, para factos de importância indiscutível, através de um caso que apresenta, certamente, as suas peculiaridades.

### 2 — POLUIÇÃO ATMOSFÉRICA NA ZONA DAS INSTALAÇÕES FABRIS DA SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, EM LISBOA

A nossa fábrica produz amoníaco e gás de cidade, utilizando, como matérias-primas, gasolina pesada, gás de refinaria e ar, que é separado nos seus dois principais constituintes, o oxigénio e o azoto.

### 2.1 — Situação da fábrica em relação às principais fontes de poluição atmosférica. Influência das condições meteorológicas

As instalações fabris a que nos referimos situam-se numa zona industrial, mas, do ponto de vista de poluição do ar, são influenciadas principalmente pela presença de uma refinaria, a cerca de 800 m de distância, soprando os ventos, predominantemente, dessa refinaria para a nossa fábrica. Há que notar, ainda, a influência das próprias instalações da Sociedade Portuguesa de Petroquímica na poluição atmosférica local. Na verdade, havendo unidades de produção de vapor, gás de cidade, gás de síntese, amoníaco, etc., são inevitavelmente lançadas na atmosfera algumas substâncias indesejáveis.

### 2.2 — Substâncias que poluem o ar, nesta zona, e suas concentrações

Atendendo à natureza das indústrias existentes na região e, por outro lado, ao interesse particular que nos merece o conhecimento da existência ou não existência de certas substâncias na atmosfera local, pesquisamos, de um modo geral, somente os seguintes compostos: hidrocarbonetos de  $C_2$  a  $C_4$ , dióxido de carbono, amoníaco, sulfureto de hidrogénio, dióxido de enxofre e monóxido de carbono.

No quadro I indicam-se os teores máximos e médios observados, sempre no mesmo ponto de amostragem (chaminé de aspiração das duas unidades de separação de ar), das diferentes substâncias pesquisadas e realmente encontradas.

Quadro I

| Substâncias | Concentrações (p.p.m.) |         |
|-------------|------------------------|---------|
|             | Médias                 | Máximas |
| $C_2H_6$    | 0,006                  | 0,05    |
| $C_2H_4$    | 0,2                    | 0,38    |
| $C_2H_2$    | < 0,001                | 0,07 *  |
| $C_3H_8$    | 0,01                   | 0,18    |
| $C_3H_6$    | < 0,001                | 0,08 *  |
| $C_4H_{10}$ | 0,007                  | 0,16    |
| $CO_2$      | 335                    | 360     |
| $NH_3$      | 0,25                   | 2       |
| CO          | 0,2                    | 0,8     |

\* Estes hidrocarbonetos raramente são detectados. É de notar que o  $C_2H_2$  costuma ser encontrado somente quando os queimadores das nossas caldeiras de vapor não estão convenientemente regulados para uma combustão completa.

Os compostos  $H_2S$  e  $SO_2$  não são, geralmente, encontrados na atmosfera da nossa fábrica.

### 2.3 — Acção de cada substância, ou grupo de substâncias, no funcionamento das instalações fabris

2.3.1 — Os hidrocarbonetos, não obstante os seus baixos teores, seriam susceptíveis de provocar explosões nas unidades de produção de oxigénio e azoto (duas instalações Linde-Fraenkl), desde que não se adoptassem as necessárias medidas de segurança. Este assunto, que constitui, afinal, a razão fundamental deste trabalho, será desenvolvido, a seguir, com o necessário pormenor.

2.3.2 — O  $CO_2$ , cujo teor é, em média, 11-12 % superior ao de uma atmosfera normal, sobrecarrega, no seu funcionamento, os adsorvedores de  $CO_2$  das unidades de separação de ar (7 I-II, fig. 1), o que implica que estes sejam regenerados mais frequentemente, com o conseqüente aumento do consumo específico de energia, na produção de oxigénio e azoto.

2.3.3 — O amoníaco penetra numa torre de arrefecimento de água, de tiragem induzida, onde se dissolve, dando origem a concentrações de 10-12 mg/l (no máximo) na água de recirculação. Ora, há na fábrica permutadores de calor, onde essa água circula, construídos em ligas de cobre. Esses permutadores são susceptíveis de ser corroídos pela presença de  $NH_3$ , o que, por enquanto, não se tem verificado em escala sensível porque as concentrações médias de amoníaco são de, apenas, 3-6 mg/l.

Mas esta não é a única consequência da presença de amoníaco no ar. Na verdade, na torre de arrefecimento de água, parte desse amoníaco é transformado em ácido nítrico por acção bacteriológica. Assim, aconteceu, a certa altura, sem justificação visível, verificarem-se oscilações enormes no pH da água de circulação (de 9 a 5, em dois dias ou menos). Encontraram-se, então, na água, concentrações de  $NO_3^-$  de 700 mg/l, o que não podia resultar da água de alimentação do circuito de arrefecimento, que, praticamente, não contém nitratos.

Estamos convencidos de que a formação do ácido nítrico deve ter tido uma grande influência na corrosão generalizada observada no sistema de água de arrefecimento.

A fim de minimizar esta acção bacteriológica, foi necessário intensificar o tratamento da água com biocidas e proceder a um *contrôle* do pH, praticamente contínuo. Além disso, tem-se procurado combater os efeitos de corrosão com inibidores.

2.3.4 — O CO existente não oferece perigos sensíveis, não só no que respeita ao funcionamento das instalações, como ainda do ponto de vista de explosividade e toxicidade.

### 3 — ALGUMAS CONSIDERAÇÕES SOBRE A CONDUÇÃO E RENDIMENTO DE EXPLORAÇÃO DE DUAS UNIDADES DE FRACIONAMENTO DE AR, DO TIPO LINDE-FRAENKL, EM CONSEQUÊNCIA DA PRESENÇA DE HIDROCARBONETOS NA ATMOSFERA

As instalações em causa apresentam o esquema de princípio correspondente à fig. 1, anexa, a que passamos a referir-nos, indicando os números dos aparelhos.

Concentrações de hidrocarbonetos tão baixas como as indicadas no quadro I parecem inofensivas. No

entanto, se atendermos às baixas tensões de vapor dos hidrocarbonetos, para as condições existentes nas zonas onde há oxigénio líquido, isto é, nos condensadores- evaporadores principal (11) e suplementar (17), facilmente nos aperceberemos de que é possível atingir os limites de solubilidade dessas substâncias, no oxigénio líquido, desde que este seja vaporizado intensamente.

Como se sabe, uma vez atingidos os limites de solubilidade, estão criadas as condições de explosividade, por contacto da fase ou fases dos combustíveis (hidrocarbonetos líquidos ou sólidos) com a fase do comburente ( $O_2$  líquido) (3).

Indicam-se, a seguir, as temperaturas de liquefacção dos hidrocarbonetos de  $C_2$  a  $C_4$ , à pressão atmosférica, e as suas tensões de vapor e solubilidades, em oxigénio líquido, à temperatura de  $-183^\circ C$ , aproximadamente a temperatura de regime de funcionamento, nos pontos nevrálgicos das unidades de fraccionamento de ar. Não consideramos o  $CH_4$  por não constituir perigo, dada a sua elevada tensão de vapor e alta solubilidade, à temperatura antes referida.

na fase líquida é muito baixa (atenda-se à lei de Raoult). Portanto, isto quer dizer que, praticamente, todo o propano ficará no oxigénio não vaporizado. Suponhamos que no ar existia a concentração de propano indicada (quadro I) como máxima observada na nossa fábrica (0,18 p.p.m.). Como, através dos regeneradores (1, 2, 3, 4), pode passar exactamente esse teor (ver quadro III), teríamos na base da coluna inferior (10), no ar líquido enriquecido em oxigénio (40 %  $O_2$ ), uma concentração de propano aproximadamente dupla da que entrou, isto é, 0,36 p.p.m., como facilmente se demonstra por balanço mássico dessa coluna e por considerações idênticas às anteriores no que respeita à tensão de vapor desta substância. Se atendermos à relativamente fraca capacidade de adsorção da sílica gel (adsorvedores 13 I-II) em relação ao propano, pelo menos em certas condições, como adiante se demonstrará, podemos ter, após a adsorção, um teor de 0,1 p.p.m., ou mais, deste hidrocarboneto. No condensador- evaporador principal (11), após a concentração inerente à própria rectificação e à produção de algum  $O_2$  gasoso, com a ne-

Quadro II

| Substâncias  | $C_2H_6$ | $C_3H_8$ | $C_4H_{10}$             | $C_5H_{12}$ | $C_6H_{14}$ | $C_7H_{16}$ | $C_8H_{18}$ |
|--|----------|----------|-------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|
| Solubilidades em $O_2$ líquido, a $-183^\circ C$<br>(3) p.p.m.   | 128000   | 20000    | 5,6                     | 9800        | 3600        | 175         | 109         |
| Tensões de vapor, acima dos limites<br>de solubilidade (subst. puras), a<br>$-183^\circ C$ (4) $10^{-6}$ ata | 12       | 55       | 0,001                   | 0,1         | 0,3         | 0,001       | 0,003       |
| Temperaturas de liquefacção, a 1<br>ata (6) $^\circ C$   | $-88,6$  | $-103,9$ | $-81,5$<br>(sublimação) | $-42,3$     | $-47,7$     | $-0,5$      | $-6,1$      |

Fácilmente se pode inferir, por cálculo, que, por exemplo, do propano, quando ultrapassado o seu limite de solubilidade no  $O_2$  líquido (9800 p.p.m.), passará para a fase gasosa, por vaporização, apenas 0,085 p.p.m. Se atendermos a que, para concentrações inferiores ao limite de solubilidade, qualquer hidrocarboneto constitui, com o oxigénio, uma mistura homogénea, a sua fracção molar na fase gasosa será praticamente nula, uma vez que a sua concentração

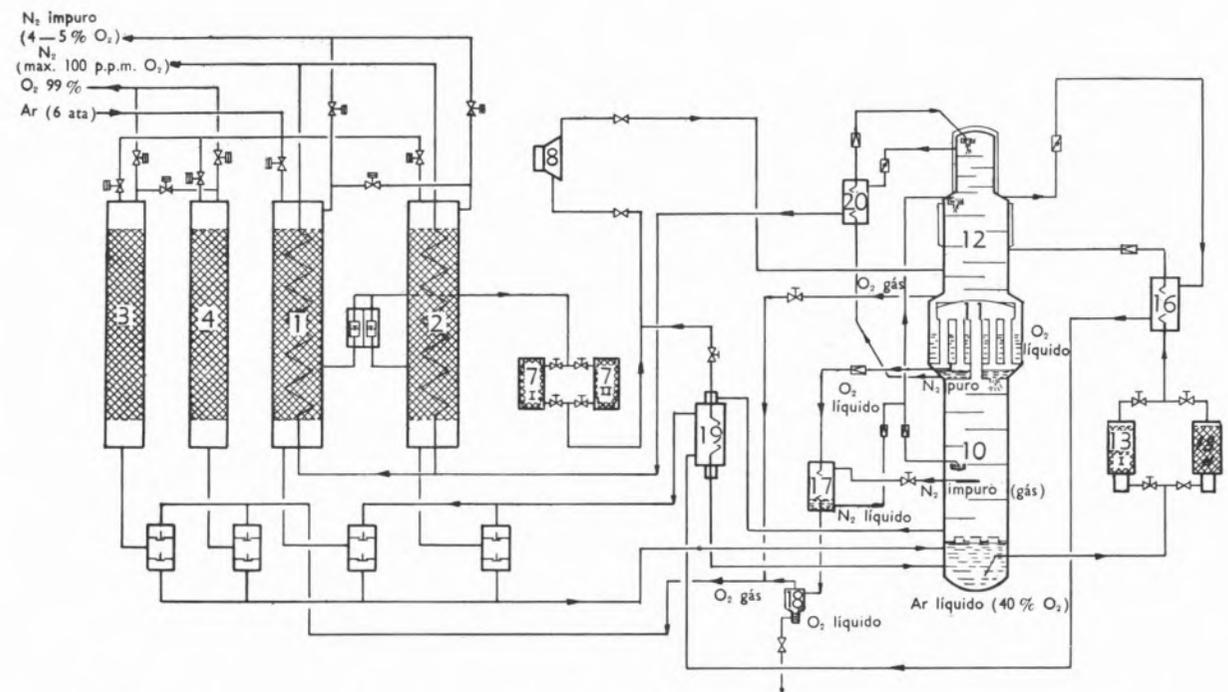
cessária vaporização, teremos, aproximadamente, 0,5 p.p.m. (já observado) no  $O_2$  líquido a 99 %, que é a nossa pureza de regime.

A primeira conclusão, que se torna evidente, é a necessidade de produzir a menor quantidade possível de oxigénio gasoso a partir do condensador- evaporador principal para evitar, neste, elevadas concentrações de propano (e de outros hidrocarbonetos), uma vez que, nessas condições, além das quantidades

de hidrocarbonetos que constantemente chegam ao aparelho referido, ficariam aí retidas as correspondentes ao O<sub>2</sub> vaporizado.

A segunda conclusão é que o funcionamento em regime de «vaporização seca» (vaporização total), no condensador-evaporador suplementar (17), é inaceitável, por ser altamente perigoso. Vejamos a justificação, continuando a cingir-nos ao caso do propano que vimos estudando. Na verdade, se, do oxigénio líquido que entra nesse aparelho, deixarmos por va-

passar através do condensador-evaporador suplementar (17), como parcela não vaporizada, por exemplo 1/10 000 do O<sub>2</sub> líquido que nele entra. Nessa altura, teríamos 5000 p.p.m. de propano nesse líquido. O limite de solubilidade não tinha sido atingido. As perdas não seriam consideráveis. Mas que garantias teríamos de que, através de todos os tubos do referido permutador, passaria O<sub>2</sub> líquido? Há todas as razões para crer precisamente o contrário. Haverá muitos tubos em que a vaporização é total («vaporização



- |   |   |   |
|---|---|---|
| 1-2 — Regeneradores de N <sub>2</sub>     | 11 — Condensador-evaporador principal                               | 18 — Separador                                |
| 3-4 — Regeneradores de O <sub>2</sub>     | 12 — Coluna superior  | 19 — Liquefactor                              |
| 7-I, II — Adsorvedores de CO <sub>2</sub> | 13-I, II — Adsorvedores de hidrocarbonetos                          | 20 — Subarrefecedor de N <sub>2</sub> líquido |
| 8 — Turbina de expansão de ar             | 16 — Subarrefecedor de O <sub>2</sub> líquido (40% O <sub>2</sub> ) |   |
| 10 — Coluna inferior                      | 17 — Condensador-evaporador suplementar                             |   |

Fig. 1

porizar apenas a fracção de 1/20 000, o teor em propano, que era de 0,5 p.p.m., atingirá 10 000 p.p.m., na pequena parcela não vaporizada, e ultrapassar-se-á o seu limite de solubilidade, ficando criadas condições de explosão no separador (18), onde esse líquido é recolhido e donde é purgado, constituindo uma perda de energia e de produção.

Mas não é sequer necessário atingir o limite de solubilidade para o perigo surgir. De facto, poder-se-ia

seca») e em que, portanto, fica sômente o propano (ou outros hidrocarbonetos) por vaporizar e a uma temperatura (-181°C) tal que a sua viscosidade é bastante elevada. Nessa altura, o propano (ou outros hidrocarbonetos), pelo menos em parte, poderá fixar-se nos tubos do condensador-evaporador suplementar, constituindo um perigo permanente. Isto acontece, realmente, mesmo em condições de funcionamento de maior segurança, como teremos opor-

tunidade de demonstrar, posteriormente, com factos observados nas nossas instalações.

Atendendo a todas estas considerações, nas nossas unidades Linde-Fraenkl, de acordo com as condições atmosféricas (directão, sentido e velocidade do vento, sobretudo), que condicionam maiores ou menores concentrações de hidrocarbonetos no ar, fazemos chegar ao separador (18) 0,5-1% da produção total de  $O_2$ , no estado líquido. Além disso, procedemos a lavagens desse condensador-evaporador, com  $O_2$  líquido, uma

segurança, introduziram-se, recentemente, modificações (fig. 2) numa das unidades, que se levarão a efeito também na outra, dentro de pouco tempo.

Deste modo, reduzem-se as purgas de oxigénio líquido, em virtude de existirem, agora, dois adsorvedores de hidrocarbonetos (13 I e II), continuamente em serviço, sendo, como é sabido, a eficiência do de oxigénio de recirculação (13 II) muito maior, pelo facto de os teores de hidrocarbonetos neste fluido serem também maiores, uma vez que houve vaporizações nos

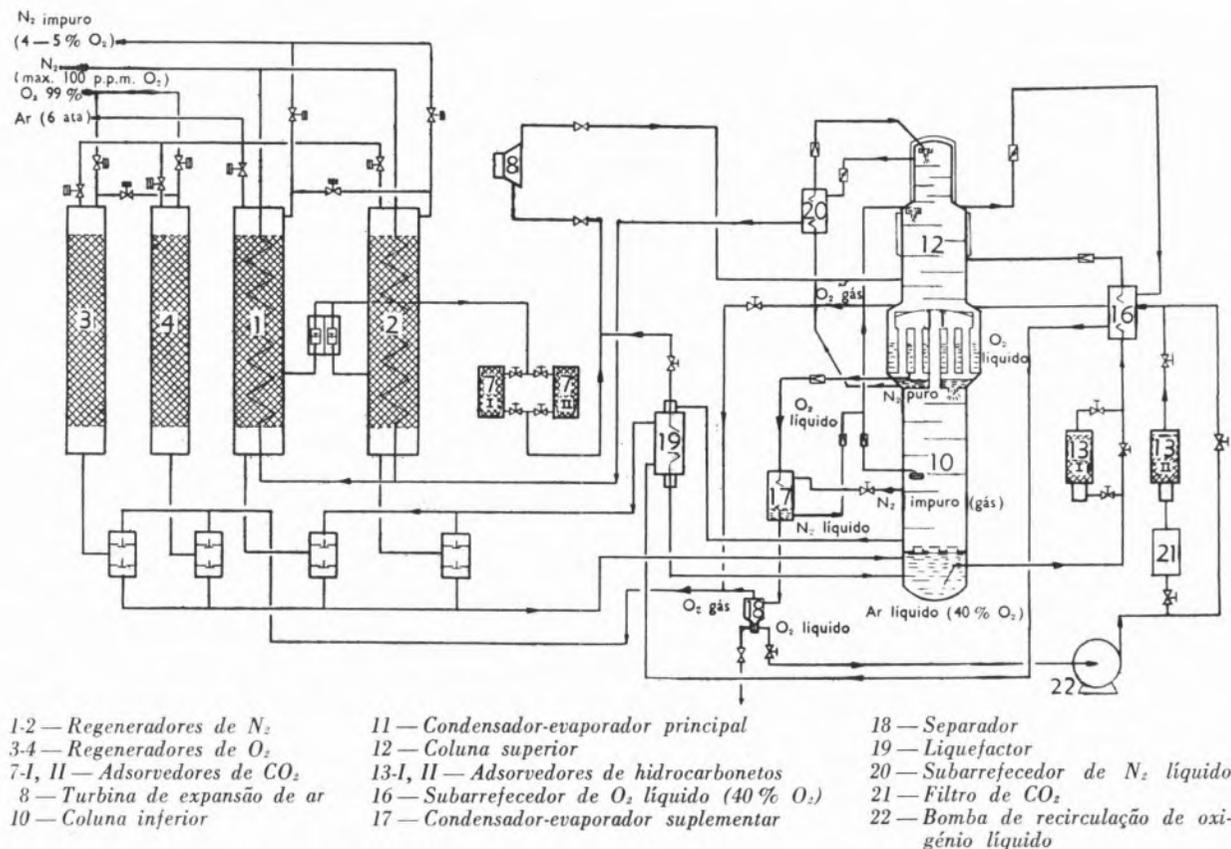


Fig. 2

vez em cada 8 horas, cortando a alimentação desse permutador em azoto impuro (fluido que produz a vaporização do  $O_2$ ), durante alguns instantes.

Uma vez que o  $O_2$  líquido, recolhido no separador, é purgado, perdemos não só o produto como a energia, sob a forma de frigorias, nele contida. A perda total é de, aproximadamente, 2500 kWh/dia, para as duas instalações.

A fim de reduzir tão grande perda e aumentar a

condensadores-evaporadores principal e suplementar. Além disso, o condensador-evaporizador suplementar trabalha num regime tal que não há mais possibilidade de vaporização total («vaporização seca») em qualquer dos seus tubos, visto que através deles terá de passar, continuamente, o oxigénio líquido necessário à alimentação da bomba de recirculação (22), 4000-5000 l/h, quantidade que é cerca de 100 vezes superior à que passava antes de este sistema existir.

4 — ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS HIDROCARBONETOS NOS CIRCUITOS PROCESSUAIS DE PRODUÇÃO DE OXIGÉNIO DAS UNIDADES LINDE-FRAENKL REFERIDAS

4.1 — Fixação de hidrocarbonetos no material de enchimento (quartzite) dos regeneradores

Como facilmente se determina, por cálculo, e a experiência confirma-o, os teores máximos de hidrocarbonetos que podem passar, com o ar, nas extremidades inferiores (frias) dos regeneradores (1, 2, 3, 4) são as seguintes:

Quadro III

| Substâncias | Concentrações<br>p.p.m. |
|-------------|-------------------------|
| $C_2H_6$    | 22                      |
| $C_2H_4$    | 104                     |
| $C_2H_2$    | 0,9                     |
| $C_3H_8$    | 0,18                    |
| $C_3H_6$    | 0,4                     |
| $C_4H_{10}$ | $0,3 \cdot 10^{-2}$     |
| $C_4H_8$    | $0,9 \cdot 10^{-2}$     |

Por observação do quadro I, verifica-se que, nas nossas instalações, à excepção do  $C_4H_{10}$ , os hidrocarbonetos existentes na atmosfera da nossa fábrica passarão, na sua totalidade, através dos regeneradores.

4.2 — Adsorção por gel de sílica e sua eficiência em relação aos diferentes hidrocarbonetos. Comparação com resultados obtidos noutras instalações

Os hidrocarbonetos, após os regeneradores, concentram-se, na base da coluna de rectificação inferior (10), de aproximadamente duas vezes, como já vimos anteriormente. O líquido enriquecido em oxigénio (40%  $O_2$ ) passa, em seguida, através de um adsorvedor (13 I) com gel de sílica, de poros largos. Como é sabido (FREUNDLICH, LANGMUIR, BRUNAUER-EMMETT-TELLER, etc.), a capacidade de adsorção é tanto maior quanto mais elevada for a pressão e mais

baixa a temperatura. Há, portanto, no nosso caso, boas condições de adsorção: pressão (6 ata) e temperatura ( $-174^\circ C$ ).

Normalmente, um adsorvedor está em serviço 7 dias, ao fim dos quais é regenerado, por aquecimento com azoto, para desadsorver os hidrocarbonetos fixados no gel de sílica. Da nossa experiência, quanto ao seu funcionamento, inferem-se as seguintes conclusões:

4.2.1 — A capacidade de adsorção é directamente proporcional ao teor de hidrocarbonetos existentes no líquido. Assim, no início do período de funcionamento dos adsorvedores, para concentrações da ordem de 0,25 p.p.m. de  $C_2H_4$ , observa-se uma adsorção de 97%, enquanto que, para concentrações de 0,03 p.p.m. do mesmo hidrocarboneto, a quantidade retida é de 77% apenas.

4.2.2 — Os hidrocarbonetos insaturados, para as concentrações normalmente observadas nas nossas instalações, são adsorvidos em muito maior escala do que os saturados. Assim, para teores de 0,05 p.p.m., a adsorção dos insaturados é, aproximadamente, 100 vezes maior do que a dos saturados.

4.2.3 — No fim do período de adsorção, verifica-se que os hidrocarbonetos insaturados deslocam os saturados. Assim, já temos observado, à saída dos adsorvedores, teores de hidrocarbonetos saturados 10 vezes superiores aos detectados na entrada desses aparelhos.

4.2.4 — A temperatura a que se regeneram os adsorvedores tem uma influência considerável na reactivação do gel de sílica. Se a temperatura final de regeneração for de apenas  $20-30^\circ C$ , e não de  $70-80^\circ C$ , a capacidade de adsorção em relação aos hidrocarbonetos insaturados é reduzida de 20-30% e para os saturados torna-se praticamente nula.

Estas conclusões são, na generalidade, concordantes com o que se observa em instalações similares e com investigações feitas neste campo (2). Sòmente no que respeita às alíneas b) e d) as nossas conclusões diferem, embora apenas em escala. Na verdade, há indicações, na literatura que trata estes assuntos (1), de que os hidrocarbonetos insaturados são adsorvidos em quantidades 1000 vezes superiores às dos saturados e nós não observámos mais de 100. No respeitante à temperatura de regeneração do gel de sílica, a própria firma fornecedora das nossas instalações recomenda  $20-30^\circ C$  como suficiente para uma boa reactivação, desde que, periódicamente, uma vez

em cada 4 regenerações, se atinjam 70-80°C nessa operação. Nós concluímos, no entanto, que para ter uma adsorção eficiente deve aquecer-se o gel de sílica, sempre, até 70-80°C.

4.3 — *Fixação de hidrocarbonetos e CO<sub>2</sub> nas paredes dos tubos dos evaporadores de oxigénio líquido. Suas possíveis consequências. Comparação com resultados obtidos noutras instalações*

Como já foi referido no capítulo II, o condensador-evaporador suplementar funciona no regime de vaporização de 99-99,5% do oxigénio líquido que nele passa. Como também já se demonstrou, o oxigénio que fica por vaporizar (0,5-1%) não conterà teores de hidrocarbonetos susceptíveis de constituírem perigo de explosão. No entanto, como também já foi referido, há a possibilidade de a vaporização ser total em alguns tubos desse permutador e os hidrocarbonetos se fixarem nas suas paredes. Ora isso tem sido observado nas nossas unidades, sobretudo no que respeita ao etileno, não obstante a sua maior volatilidade. Assim, analisado o azoto puro com que se aquece (descongela), periódicamente, esse condensador-evaporador, do lado do oxigénio, tem-se verificado a presença das seguintes substâncias:

|                                     |                        |
|-------------------------------------|------------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ..... | 0,1 — 0,25 p.p.m.      |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ..... | 1 — 13 p.p.m.          |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ..... | vestígios — 0,3 p.p.m. |
| CO <sub>2</sub> .....               | 0,1 — 0,15 %           |

Atendendo à quantidade de azoto que passa e ao tempo que dura a operação de descongelamento, pode-se estimar que, para as condições mais desfavoráveis, estariam fixados nos tubos do condensador-evaporador cerca de 17 g de C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> e 4 kg de CO<sub>2</sub>, no estado sólido. Felizmente, a presença do CO<sub>2</sub>, embora afecte os coeficientes de transmissão de calor dos permutadores, diminui a probabilidade de explosão, como já foi demonstrado, através de investigações sobre este assunto (3).

O fenómeno observado parece-nos perfeitamente compreensível se atendermos a que o ponto de fusão do etileno, à pressão atmosférica (praticamente a nossa pressão de serviço), é de -169,5°C e a temperatura de regime de funcionamento deste permutador, do lado do oxigénio, é de -181°C, aproximadamente.

É de notar que as temperaturas de fusão do etano e do propano, também à pressão atmosférica, são de -183,3°C e -187,5°C, respectivamente.

A nossa observação experimental não está de acordo com o que se teria verificado na BASF, onde uma explosão num condensador-evaporador suplementar foi atribuída à acumulação de propano e se considerou que só este se fixaria na superfície dos tubos (1).

4.4 — *Teores de hidrocarbonetos no oxigénio gasoso que abandona as unidades a partir do condensador-evaporador principal e do separador, onde está em equilíbrio com oxigénio líquido. Comparação com os resultados teóricamente previsíveis*

Atendendo às baixas tensões de vapor dos hidrocarbonetos presentes nas nossas instalações, seriam de prever teores destas substâncias praticamente nulos, no oxigénio gasoso que abandona as unidades. No entanto, isso não se confirma.

Assim, observa-se o seguinte:

|                                     |                     |
|-------------------------------------|---------------------|
| C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> ..... | 0,001 — 0,04 p.p.m. |
| C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> ..... | 0,001 — 0,04 p.p.m. |
| C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ..... | vestígios           |

Estes resultados são concordantes com os observados noutras fábricas. Cremos que será válida a explicação que tem sido dada para interpretar este facto: haverá arrastamento de gotas de oxigénio líquido do separador, com elevadas concentrações de hidrocarbonetos, que se vaporizarão, aumentando assim os teores dessas substâncias no gás (4).

5 — *CONCLUSÕES*

5.1 — Deve ser dada a maior atenção às consequências que poderão resultar da presença de certas substâncias numa atmosfera onde se encontram ou se pretendem montar instalações industriais, a fim de, a tempo, se tomarem as necessárias precauções.

5.2 — Devem ser tidas em conta as condições meteorológicas locais, ao definir a implantação das diferentes unidades que venham a constituir um complexo industrial.

5.3 — Em zonas de atmosferas poluídas por hidrocarbonetos, as unidades de fracionamento de ar do tipo Linde-Fraenkl devem ser equipadas com um sistema de recirculação de oxigênio líquido de modo que o condensador- evaporador suplementar não funcione em regime de «vaporização seca» ou quase seca.

5.4 — Em zonas onde os teores de hidrocarbonetos na atmosfera são bastante elevados (mais elevados do que no nosso caso), deve aspirar-se o ar de pontos afastados, onde esse seja mais puro, ou equiparem-se as unidades de fracionamento de ar com grandes adsorvedores de hidrocarbonetos, logo após os regeneradores (antes da liquefação) ou, ainda, instalar unidades de combustão catalítica dos hidrocarbonetos (5).

5.5 — Em qualquer caso em que os hidrocarbonetos estejam presentes no ar, mas em particular naqueles em que são possíveis surtos bruscos de grandes concentrações dessas substâncias, devem as unidades de fracionamento de ar ser equipadas com aparelhagem automática de detecção de hidrocarbonetos, funcionando em regime contínuo, o que é, presentemente, possível, através da cromatografia de ionização de

chama. Assim, será possível observar, a tempo, a presença do perigo e pôr as instalações fora de serviço até que a fonte dos hidrocarbonetos seja eliminada ou, pelo menos, sejam obtidas condições de maior segurança.

#### BIBLIOGRAFIA

1. Karwat, E., *Chem. Eng. Progr.*, **57**, 41 (1961).
2. Hsu, A. C. T. e McKinley, C., *Chem. Eng. Progr.*, **56**, 80 (1960).
3. Karwat, E., *Chem. Eng. Progr.*, **54**, 96 (1958).
4. Karwat, E., «Verhalten der Kohlenwassertoffe in Luftzerlegungsanlagen» (Relatório Técnico de Linde para a Petroquímica), Dezembro de 1961.
5. Kerry, F. G. e Hugill, J. T., *Chem. Eng. Progr.*, **57**, 37 (1961).
6. «Kurven und Zahlentafeln fuer die Tieftemperaturtechnik», A. G. Linde, München, 1955.

---

Foi atribuído este prémio à cientista inglesa Dr.<sup>a</sup> Dorothy Crowfoot Hodgkin, FRS, professora da Universidade de Oxford, pelo mérito incontestável dos seus estudos sobre análise estrutural, mediante difracção de raios X.

Reconhecida a insuficiência ou, pelo menos, a morosidade dos processos de degradação química e da síntese para a análise estrutural de compostos complexos, como sejam esteróides, antibióticos, etc., a Prof.<sup>a</sup> Crowfoot Hodgkin aperfeiçoou cada vez mais a técnica cristalográfica da difracção de raios X com a obtenção de diagramas matematicamente interpretados pelas séries de Fourier e ainda pelas de Patterson e hoje por computadores electrónicos.

Chegou assim a estabelecer a constituição das penicilinas e sobretudo da vitamina B<sub>12</sub>, constituída por 79 átomos (!). Mais recente é o seu estudo da «ceporina», novo antibiótico de que acabamos de ter notícias sensacionais.

É verdade que a constituição química de compostos de estrutura muito complexa pode ser assim rapidamente decifrada por processos físicos e matemáticos. Mas trata-se, de facto, duma descoberta gloriosa no domínio da química propriamente dita?

Seja-nos permitido, nas «actualidades químicas», uma nota crítica. Parece tratar-se, na realidade, da aplicação duma técnica já bem conhecida a um problema difícil, e não dum feito original de Química. Interpretar diagramas de raios X não é novidade

construtiva de Química, mas sim aperfeiçoamento de processos físicos quase clássicos.

É fácil criticar. A quem atribuir de preferência o prémio Nobel? Há quem fale de critérios políticos e geográficos para atribuição de prémios tão desejados. Não nos parece ser este o caso presente.

Mas não serão novos e inesperados, embora pouco populares, os compostos formados com gases raros (nulivalentes) que se identificaram recentemente num campo que parecia já esgotado: a Química Inorgânica? Não é nova e construtiva a química do Plasma? A nosso ver, o Prémio Nobel de Química teria aqui aplicação.

Atribuiu-se a Fedor Linen parte do prémio de Medicina, quando as suas experiências mais sensacionais incidiram sobre a Bioquímica; portanto, num ramo da Química.

Não será fácil a tarefa do Comité de Estocolmo, como já mostra o caso de Paul Sartre, que, no entanto, a meu ver, não tem razão. Será mesmo impossível contentar todas as correntes. Seria, no entanto, difícil estabelecer critérios seguros para escolha dos laureados.

Não se esquece com certeza o Comité de que pertencem já ao passado os tempos românticos de Nobel, o que é confirmado pelas dificuldades encontradas às vezes na atribuição de prémios da Paz, que cada um define à sua maneira.

KURT JACOBSON

---

# NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

---

## LABORATÓRIO CALOUSTE GULBENKIAN DE ESPECTROMETRIA DE MASSA E FÍSICA MOLECULAR

---

*No dia 22 de Maio de 1964 inaugurou-se no Instituto Superior Técnico, em Lisboa, o Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa e Física Molecular. Durante uma sessão solene presidida pelo Sr. Ministro da Educação Nacional e que teve lugar no Anfiteatro de Química do mesmo Instituto, os presidentes da Fundação Calouste Gulbenkian e do Instituto de Alta Cultura proferiram as palavras que a seguir se transcrevem. Falou em primeiro lugar o Sr. Doutor José de Azeredo Perdigão, presidente da Fundação Calouste Gulbenkian, seguindo-se no uso da palavra o Presidente do Instituto de Alta Cultura, Sr. Prof. Doutor Gustavo Cordeiro Ramos.*

DISCURSO DO SR. DOUTOR JOSÉ DE AZEREDO PERDIGÃO:

Senhor Ministro da Educação Nacional  
Senhor Presidente do Instituto de Alta Cultura  
Senhor Reitor da Universidade Técnica  
Senhor Presidente da Comissão de Estudos de Energia Nuclear  
Minhas Senhoras e meus Senhores

1— A Fundação Calouste Gulbenkian tem hoje o prazer de assistir à inauguração deste Laboratório de Espectrometria de Massa, inteiramente construído e em grande parte equipado com subsídios por ela concedidos.

O respectivo projecto teve origem em uma exposição

que, em 21 de Julho de 1958, o Prof. JULIO PALACIOS, ao tempo director do Centro de Estudos de Física da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, do Instituto de Alta Cultura, dirigiu à Fundação, acompanhado de um plano básico da constituição e funcionamento de uma Secção Inicial de Espectrometria de Massa, da autoria do assistente do Centro, Dr. MANUEL FERNANDES LARANJEIRA.

No referido plano previa-se uma despesa de 200 a 250 contos, para a construção do pavilhão destinado à instalação do Laboratório, e uma despesa entre 1 250 e 1 600 contos, para custeio do equipamento a instalar, incluindo um espectrómetro de massa para usos gerais.

Pouco depois de haver recebido os mencionados documentos, visitei o Centro, o que me permitiu verificar a maneira como nele se estava trabalhando e compreender os horizontes que por seu intermédio se abriam à investigação científica em Portugal num sector da mais flagrante actualidade.

Sobre uma informação do serviço, em que se punha em destaque o desenvolvimento que a ciência nuclear nos seus múltiplos aspectos estava tomando — e para cujo desenvolvimento e progresso a Fundação Rockefeller havia decidido consagrar um esforço financeiro excepcional pelo período de dois anos — exarei um primeiro despacho, de que muito me apraz registar aqui as seguintes passagens:

«Se a Fundação, sem sacrificio do regime de austeridade administrativa que as circunstâncias lhe impuseram, pudesse dizer simplesmente *sim* ao pedido do Prof. PALACIOS, eu votaria, incondicionalmente, que essa fosse a resposta a dar ao seu pedido, de tal modo me convenci do bom fundamento da pretensão.

O Prof. PALACIOS só por si merece a prova de confiança que essa resolução representaria; mas a reforçar os fundamentos de uma tal deliberação estaria ainda a garantia que os seus colaboradores e continuadores nos dão do êxito e da utilidade do Centro.

Tive o prazer de atentamente o visitar durante algumas horas e dessa visita colhi uma lição — quando há vontade de servir e fé na bondade da missão a cumprir, todas as dificuldades, por maiores que sejam, podem ser vencidas.

Foi o que sucedeu no Centro de Estudos de Energia Nuclear.

Sob o comando de um chefe competente e devotado, iniciou-se uma obra que, dados os fracos meios materiais de que para a fazer se dispunha, poderia parecer, ao começo, completamente irrealizável.

Há, portanto, que auxiliá-la, para que a mesma possa atingir plenamente os seus fins.»

O Conselho de Administração da Fundação assim também o entendeu e, em sua reunião de 26 de Agosto de 1958, votou, sem hesitar, em favor da Comissão de Estudos de Energia Nuclear, dois subsídios:

- um de 1 850 contos, importância em que a Comissão estimava, no máximo, as despesas de construção e apetrechamento do Laboratório; e
- outro, que não havia sido solicitado, de 750 contos, para assegurar, durante três anos, à razão de 250 contos por ano, o seu funcionamento.

É que, sempre que à Fundação se põe o problema da criação ou equipamento de um novo instituto, seja científico, educacional ou beneficente, procura-se, antes de mais nada, averiguar se estão ou não garantidas as condições do seu regular funcionamento, pois representa pura perda dotar um instituto de instalações condignas e do respectivo equipamento sem que ele disponha de pessoal habilitado e de dotações orçamentais bastantes para o manterem em plena actividade.

As despesas com a construção deste Laboratório e o seu equipamento excederam muito o que estava previsto e, por isso, a Fundação teve, por três vezes, de reforçar o subsídio inicial, a primeira com 497 729\$00, a segunda com 141 414\$00 e a terceira com 150 708\$60.

O total dos subsídios concedidos elevou-se, portanto, a 3 389 851\$60, do qual estavam disponíveis, em 28 de Abril próximo findo, 128 437\$30.

Assim, para construir e equipar este Laboratório, foi necessário despende mais 1 500 contos do que, inicialmente e na pior hipótese, havia sido previsto. Daqui resultou que os 750 contos destinados a assegurar o funcionamento do Laboratório durante os três primeiros anos da sua actividade estão praticamente absorvidos, facto que nos causa alguma apreensão e para o qual nos permitimos chamar a atenção do Sr. Ministro da Educação Nacional.

2 — Seria realmente pena que, por falta de pessoal adestrado e suficiente ou de material de consumo, não fosse possível tirar, de um laboratório que custou tão caro e tantos serviços pode prestar à investigação, quer no campo das ciências puras, física, química orgânica, geologia e biologia, quer no campo da investigação aplicada às indústrias do petróleo, farmacêutica e dos adubos, todo o rendimento que ele puder dar.

As circunstâncias de à Comissão de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura presidir o professor catedrático dos cursos geral e complementar de Química Analítica do Instituto Superior Técnico, Eng. HERCULANO DE CARVALHO, de a direcção do conjunto deste Laboratório ter sido confiada ao professor catedrático de Telecomunicações do mesmo Instituto, Eng. ABREU FARO, e de a secção de espectrometria estar a cargo de um especialista de elevada categoria, MANUEL FERNANDES LARANJEIRA, licenciado em Ciências Físico-Químicas pela Universidade de Lisboa, doutor em física e matemática pela Universidade de Leyden (Holanda) e 1.º assistente da Comissão de Estudos de Energia Nuclear do I. A. C., são garantia de que eles e os seus colaboradores, tanto os actuais como aqueles que no futuro venham a reunir-se, satisfarão plenamente a necessidade de o Laboratório dispor de equipas de verdadeiros investigadores, trabalhando, sempre que possível, em regime de pleno tempo.

Mas, para tanto, é condição essencial que o Estado lhe não falte com as dotações orçamentais indispensáveis; é fundamental que se não continue a encarar a investigação científica como privilégio de países ricos e se passe a considerá-la como uma das necessidades primárias dos países pobres ou dos países em período de desenvolvimento.

Não se pratica uma injustiça se se disser que a investigação científica não é, em Portugal, aquilo que todos desejaríamos que ela fosse.

As causas são múltiplas e são antigas.

Muitos, antes de nós, as apontaram, assim como as soluções que poderiam conduzir à sua eliminação. Primeiro por dever do cargo e depois por interesse intelectual, tivemos oportunidade de ler e profundamente meditar — só pelo que toca ao caso português —, entre outros, os estudos dos professores SOBRAL CID, AGOSTINHO DE CAMPOS, ANTÓNIO SOUSA DA CÂMARA, ALBERTO RALHA, EDUARDO COELHO, FLÁVIO DE RESENDE, CELESTINO DA COSTA, GUSTAVO CORDEIRO

RAMOS, AMÂNDIO TAVARES, LEITE PINTO, BRAGA DA CRUZ e dos ensaístas VEIGA PIRES e SANTANA DIONÍSIO, e bem assim o que, na Assembleia Nacional, se disse aquando da discussão do «aviso prévio» de ANTÔNIO SOUSA DA CÂMARA — *A investigação científica ao serviço da Nação* —, realizado de 15 a 30 de Março de 1950, e em que tomaram parte, além do autor do «aviso», os Deputados MÁRIO DE FIGUEIREDO, JACINTO FERREIRA, MAGALHÃES RAMALHO, ANTÔNIO DE ALMEIDA, VITÓRIA PIRES, SARMENTO RODRIGUES, DÉLIO DOS SANTOS, MENDES CORREIA, ANDRÉ NAVARRO, SOUSA ROSAL e CORTÊS PINTO, quase todos professores de escolas de ensino superior ou directores de serviços oficiais, e não podemos deixar de concluir que o campo da investigação científica é um daqueles onde a necessidade da acção reformadora e coordenadora do Estado mais se faz sentir.

Recordo que, findo esse longo e elucidativo debate, a Assembleia Nacional aprovou, creio que por unanimidade, a seguinte «moção», para a qual me permito chamar a douda atenção de S. Ex.<sup>a</sup> o Sr. Ministro da Educação Nacional, a quem pertence a iniciativa de lhe dar efectivação:

«A Assembleia Nacional, considerando a importância do problema da investigação científica nos seus múltiplos aspectos e a sua projecção na valorização das riquezas, tanto na Metrópole como no Ultramar, na defesa da saúde pública, na elevação da cultura e na renovação do escol; Considerando que a obra realizada nesta matéria, sobretudo nos últimos anos, justifica uma reforma de serviços e dotação capaz de assegurar mais desafogo aos centros de investigação e melhor coordenação de esforços;

Considerando que as Universidades e Escolas Superiores, o Instituto para a Alta Cultura e a Junta das Missões Geográficas e de Investigação Ultramarinas devem ser inspiradoras e animadoras dessa organização:

Emite o voto de que se reorganizem e dotem as instituições de investigação científica, coordenando-as e intensificando a actividade dos centros que existem ou sejam criados dentro ou fora da Universidade, na Metrópole ou nas províncias ultramarinas, conforme as exigências sociais ou económicas do meio.»

3 — É sabido que a investigação científica em Portugal tem estado confinada, por um lado, a determi-

nados serviços públicos ou missões sem exercício de funções docentes e, por outro, às Universidades e aos Centros nelas criados pelo Instituto de Alta Cultura. As Universidades, pelo menos a partir da reforma de 1911, pertence, além de outras funções, a de realizar a investigação científica.

Ao Instituto de Alta Cultura, como sucedia com a sua antecessora, a Junta de Educação Nacional, incumbe, não realizá-la, mas promovê-la (Decretos n.ºs 16 381, de 16 de Janeiro de 1929, e 36 680, de 17 Março de 1962).

Tem sido por via da criação de *centros de investigação* funcionando junto das Universidades, com pessoal quase exclusivamente dos seus quadros, pela concessão de bolsas de estudo e organização de cursos com a cooperação de professores estrangeiros, que o Instituto de Alta Cultura tem procurado cumprir uma das mais importantes das várias missões que a Lei lhe confiou.

Segundo o relatório do Prof. AMÂNDIO TAVARES — «O Instituto de Alta Cultura e a Investigação Científica em Portugal, 1951-1960» —, no fim deste decénio existiam 51 núcleos de investigação que funcionavam, na sua quase totalidade, junto das Universidades, sendo 28 em Lisboa, 12 em Coimbra e 11 no Porto. Mas este relatório também nos diz que a dotação do Instituto de Alta Cultura para a investigação científica, que em 1951 fora apenas de cerca de 3 000 contos, atingiu em 1960 somente 12 545 contos.

No referido decénio 1951-1960, o Instituto despendeu em auxílio à investigação científica 88 000 contos, metade da qual em estudos de energia nuclear.

Pròpriamente em subsídios directos aos diversos Centros por ele criados, a importância gasta não foi além de 12 000 contos.

Estes números contêm matéria para algumas reflexões, mas, evidentemente, não é este o momento azado para as fazer.

Devemos, todavia, informar VV. Ex.<sup>as</sup> que a Fundação Calouste Gulbenkian, perfeitamente conhecedora da obra e das necessidades de alguns dos Centros criados pelo Instituto de Alta Cultura, concedeu, a 13 deles, desde 1957 a 1963, subsídios no valor total de 16 823 contos.

Já no ano corrente de 1964 a Fundação atribuiu, só a cinco desses Centros — Centro de Estudos Egas Moniz, Centro de Estudos Geográficos, Centro de Estudos Históricos, Centro de Estudos de Doenças Infec-

ciosas e Centro de Estudos de Estatística Económica — subsídios que se elevam a 3 681 contos.

A Fundação, até hoje — e praticamente ela conta pouco mais de sete anos de actividade —, auxiliou com 20 504 contos os mais importantes Centros de Investigação Científica do Instituto de Alta Cultura. Não pode deixar de reconhecer-se que a Fundação tem mostrado, de uma maneira tangível, o desejo de cooperar, com o Instituto, na realização de um dos seus fins legais mais onerosos.

4 — A acção da Fundação Gulbenkian, pelo que respeita ao desenvolvimento da investigação científica, tanto da investigação pura como da investigação aplicada, é, porém, muito mais vasta.

Além dos subsídios, para equipamento e manutenção, concedidos aos Centros do Instituto de Alta Cultura, a Fundação, no mesmo período, 1957-1963, nos sectores da medicina, da medicina veterinária, agronomia, engenharia, farmácia, geografia, história, sociologia, antropologia, economia, ciências naturais, química, física, matemática e astronomia, atribuiu, a Universidades, serviços hospitalares, laboratórios, institutos, centros, sociedades e indivíduos, sem contar, quanto a estes, as bolsas de estudo, subsídios que totalizam 89 000 contos.

Só para estudos científicos no País e no estrangeiro, o valor das bolsas concedidas até 31 de Dezembro de 1963, num total de 377 novas bolsas e 340 prorrogações, perfaz a soma de 41 140 contos.

5 — Mas há mais e não menos importante.

Após longa meditação e alguma experiência, a Fundação resolveu criar o seu próprio instituto de investigação científica — Instituto Gulbenkian de Ciência —, que se compõe já de três centros em plena actividade — o Centro de Estudos de Economia Agrária, o Centro de Cálculo Científico e o Centro de Estudos Pedagógicos — e um em organização, o Centro de Biologia.

O primeiro dispõe de 4 secções: «Estudos e Inquéritos», «Contabilidade e Administrações Agrícolas», «Biblioteca» e «Econometria».

O segundo tem duas secções: A Secção de Investigação e a Secção de Programação e um Serviço de Documentação e Biblioteca.

O Centro de Estudos Pedagógicos compreende dois serviços — o Serviço de Pedagogia, Didáctica e Educação Permanente e o Serviço de Psicopedagogia, Psicologia e Orientação Vocacional — e, além deles, um Departamento de Documentação e de Informação. Finalmente, o Centro de Biologia começará a funcionar com quatro laboratórios — um de microbiologia, um de farmacologia experimental, um de fisiologia e outro de biologia celular, que terão anexo um grande biotério, e espera-se poder adicionar-lhes, logo em seguida, um quinto laboratório para estudos sobre genética e fisiologia do desenvolvimento.

A estes centros outros se juntarão, mas em número reduzido, segundo um programa já devidamente estabelecido.

Com a instalação e funcionamento destes centros, a Fundação gastou, até 31 de Dezembro de 1963, 38 780 contos.

Por consequência, a contribuição financeira da Fundação, até ao fim do ano passado, para o desenvolvimento da investigação científica em Portugal, compreendendo subsídios a centros do Instituto de Alta Cultura, subsídios a outros centros, laboratórios e serviços, universitários e extra-universitários, dotações para o Instituto Gulbenkian de Ciência, bolsas de estudo, no País e no estrangeiro, e auxílios congêneres, foi, no total, de 185 707 contos.

6 — A concluir, diremos que as grandes linhas que hoje orientam a Fundação em matéria de promoção da investigação científica no País são as seguintes:

- 1.ª — Continuar a conceder, a cientistas e investigadores, bolsas, no País e fora dele, para a realização de um certo programa de trabalhos ou simples aperfeiçoamentos de determinadas técnicas;
- 2.ª — Prosseguir, metódica e cautelosamente, na instalação dos novos centros que hão-de integrar-se no Instituto Gulbenkian de Ciência, de acordo com o respectivo programa e na medida em que seja possível dotá-los com pessoal qualificado, trabalhando em regime de pleno-tempo e com fundos suficientes, por forma a assegurar-lhes as melhores condições de trabalho, sem contudo, pelo que respeita a recrutamento de pessoal, estabelecer concorrência com os centros

já existentes e em normal funcionamento, designadamente os universitários.

Sem prejuízo desta finalidade,

- 3.ª — Continuar a conceder subsídios, para equipamento e manutenção a centros e laboratórios, universitários e extra-universitários, que deles necessitem para o prosseguimento da sua obra, quando ela se imponha pela importância e mérito dos trabalhos realizados.

Senhor Ministro da Educação Nacional

Senhor Presidente do Instituto de Alta Cultura

Senhor Presidente da Comissão de Estudos de Energia Nuclear

Acabo por onde deveria ter principiado.

A V. Ex.ª, Sr. Ministro, agradeço, além da sua presença neste acto inaugural, com que o quis ilustrar, a devoção e o espírito de sacrifício com que V. Ex.ª está exercendo as altas funções a que, em boa hora, foi chamado.

Por experiência própria, sei quanto custa deixar o exercício das actividades para que nos preparámos e a que nos havíamos devotado plenamente.

Foi V. Ex.ª um grande professor e um notável advogado.

Todos estamos certos de que V. Ex.ª será um grande Ministro

A V. Ex.ª, Sr. Prof. GUSTAVO CORDEIRO RAMOS, a quem a educação e a cultura portuguesas tanto devem, pela acção desenvolvida em todos os altos cargos que tem ocupado e naqueles que presentemente ocupa, aproveito esta oportunidade para lhe exprimir o meu muito elevado apreço e para, em nome do Conselho de Administração da Fundação Calouste Gulbenkian, lhe assegurar que, de acordo com os nossos programas e no limite das nossas possibilidades, continuaremos a colaborar com o Instituto de Alta Cultura na realização da sua vasta e complexa tarefa nos domínios da ciência e da educação. A V. Ex.ª, Sr. Prof. HERCULANO DE CARVALHO, e a todos os seus colaboradores, ao mesmo tempo que manifesto o meu agrado pela maneira como foram utilizados os subsídios da Fundação para a construção e equipamento do Laboratório de Espectrometria de Massa que hoje se inaugura, faço os meus votos, a que não falta um sentimento de muita confiança, para que a obra que nele vai ser realizada contribua para o maior prestígio da investigação científica em Portugal.

DISCURSO DO SR. PROF. DOUTOR GUSTAVO CORDEIRO RAMOS:

Senhor Ministro

Senhor Presidente do Conselho de Administração da Fundação Gulbenkian

Senhor Reitor da Universidade Técnica

Meus Senhores

Não apenas em obediência a um elementar dever de cortesia, mas traduzindo os sentimentos unânimes de todos que me escutam, endereço ao ilustre titular da Pasta da Educação Nacional respeitosos cumprimentos, com os protestos da mais elevada consideração e apreço pelo labor que vem desenvolvendo em vista ao progresso espiritual do País. V. Ex.ª, Sr. Prof. Doutor GALVÃO TELES, com os recursos da sua inteligência, aliada a capacidade imensa de trabalho, estou certo, se lhe proporcionarem os meios para o seu arrojado empreendimento, há-de levar a cabo uma reforma larga do ensino público, concatenada em todos os seus capítulos, não como *disjecta membra* de um corpo inerte, mas constituindo um todo vivo e fecundo devidamente estruturado, de harmonia com os ensinamentos da pedagogia moderna, vivificados por equilibrado discernimento e por um nobre conceito da dignidade e responsabilidade de quem tem a consciência de que o factor dominante na educação é de ordem moral.

Como não nos havemos de sentir gratos e lisonjeados pela presença de V. Ex.ª, que de maneira tão expressiva veio engrandecer a cerimónia que nos congrega, outorgando-lhe o verdadeiro significado?

Meus Senhores

Dias felizes há na vida. São aqueles em que nos é dado testemunhar publicamente a nossa admiração e reconhecimento a quem o mereça por méritos e virtudes. É hoje um desses dias, em que se me oferece a feliz oportunidade de agradecer à Fundação Gulbenkian a liberalidade com que acaba de distinguir o Instituto de Alta Cultura.

Não se limitou a Fundação a oferecer ao Centro de Estudos de Energia Nuclear um espectrómetro de massa para as suas investigações. Foi mais além na generosidade, deu-lhe os meios para o equipamento e construção do magnífico pavilhão que hoje se inaugura, onde será instalado esse precioso instrumento de trabalho, havendo despendido a quantiosa soma de aproximadamente três mil e quinhentos contos! Por seu turno, o quantitativo das despesas feitas pelo

I. A. C. até agora com a Secção de Espectrometria de Massa, atinge mil setecentos e vinte e três contos.

A valia da oferta merece realce especial, porquanto se trata de um aparelho custoso, extremamente sensível, de criação recente, único no País, com múltiplas aplicações, que podem esclarecer o físico e o químico sobre as estruturas moleculares. O espectrómetro de massa detecta o arranjo atómico dentro da molécula e é de grande utilidade noutras técnicas de espectroscopia, fornecendo indicações que não podiam ser obtidas de outro modo. Ainda em Novembro de 1964, DODENSBORTIG e PRIESTLY escreviam na revista *Chemical and Engineering News*, segundo lemos no *Journal of Chemical Education*: «Não se espantem quando se mencionar a espectrometria de massa, pois não é uma arte de magia negra, mas uma ciência compreensível, embora se não possa negar, mesmo em 1964, que se reveste de certo aspecto misterioso (*tinged with a black magic*)».

Enalteçamos, pois, condignamente um acto de excepcional magnanimidade, a juntar a tantos de que o Instituto beneficiou várias vezes em larga escala, que esmaltam a admirável obra realizada pela benemerente instituição em todos os domínios da arte e da ciência, da educação e da saúde, da caridade, numa palavra, da cultura, no sentido mais amplo, não só na metrópole portuguesa, mas nas províncias ultramarinas, por quase todo o Mundo, em especial no Reino Unido e no Médio Oriente.

Perfilemo-nos respeitosa e perante a memória de CALOUSTE GULBENKIAN, figura invulgar, benemérito da humanidade que legou a Portugal a sua enorme fortuna, porventura em sinal de gratidão pela paz e sossego que encontrou na nossa terra hospitaleira. Lhano de trato, de cativante simplicidade, como acentua JOHN LODWICK: «On general principle, he didn't encourage publicity». Espírito cultíssimo, tão rico de bens materiais como de dons morais e intelectuais, o mundo dos negócios não lhe embotara o engenho, alargava-lhe os horizontes, e foi assim que aplicou parte dos seus copiosos rendimentos na aquisição de valiosíssimas obras de arte, em todos os ramos, mas muito especialmente na pintura, constituindo uma das mais maravilhosas colecções do Mundo. A sua personalidade sugere-me a famosa alegoria no Fausto de GOETHE, que já tive ocasião de referir em outra oportunidade: a aliança de Plutus e de Euphorion, a significar que a divina arte numa cidade civilizada purifica e dá esplendor à riqueza material.

Saudemos o presidente da Fundação, o Sr. Doutor AZEREDO PERDIGÃO, o homem que GULBENKIAN escolheu para executor das suas nobres intenções, por haver reconhecido durante um convívio de largos anos os predicados de inteligência, cultura e coração, energia física, que o exornam, indispensáveis para funções de tão magna responsabilidade.

Na verdade, a resolução do genial multimilionário vem confirmar a asserção do citado biógrafo, JOHN LODWICK: «GULBENKIAN possessed in a rare degree a sound judgement of those with whom he came into contact». A esta circunstância — é minha convicção — deve Portugal a dita de usufruir os benefícios dos fabulosos haveres, que teriam outro destino se não existisse a intimidade de relações de CALOUSTE SARKIS GULBENKIAN com o nosso eminente compatriota.

Aceite, pois, V. Ex.<sup>a</sup> a expressão da nossa gratidão e apreço pelo seu admirável labor e dos seus distintos colaboradores, que conseguiram criar uma organização portentosa, uma construção gigantesca que nos emociona pela riqueza, solidez e graça de infindas realizações.

Obra de tal magnitude exige o concurso expresso de boas vontades, por sua natureza essencialmente colectiva, mole imensa em que trabalham individualidades das mais categorizadas da inteligência nacional, agente prático das mais rasgadas iniciativas, precisa, para ser movimentada, de uma autorizada voz de comando. Essa voz é a de V. Ex.<sup>a</sup>, por consenso unânime de todos que o conhecem de perto.

A preciosa dádiva de V. Ex.<sup>a</sup> não podia ser confiada a melhores mãos. Pessoal de indiscutível competência científica irá utilizá-la para investigações de largo alcance, sempre abertas à influência de novos espíritos e novas ideias.

Sem exagerados e absorventes intuítos centralizadores, toda a actividade do Centro de Estudos de Energia Nuclear é orientada superiormente por um sábio autêntico, cuja fama transpôs de há muito os muros pátrios, o Sr. Prof. HERCULANO DE CARVALHO, que, às suas qualidades de saber, junta a obediência a regras de conduta, de que os estóicos faziam a virtude por excelência. Parafraseando a frase de QUINTILIANO, de que o orador, é o *vir bonus discendi peritus*, direi que o senhor professor é o *vir bonus docendi peritus*. A todo o seu labor infatigável caberia como lema a advertência de Gargantua a Pantagruel no romance de RABELAIS: *Sapience n'entre pas en*

*âme malivole et science sans conscience n'est que ruïne de l'âme.*

O Sr. Prof. HERCULANO DE CARVALHO pode com razão ufanar-se de um mérito aliás não muito vulgar, mas indispensável para o progresso: formou discípulos que serão os continuadores da sua obra.

Meus Senhores

Sempre que um dia solene é comemorado festivamente recebe a sua consagração pela evocação histórica.

Com estas palavras iniciou ADOLFO HARNACK o seu discurso comemorativo do segundo centenário da fundação da Real Academia das Ciências da Prússia, celebrado em Berlim em 1920 com pompa retumbante.

Eu acrescentarei à frase do douto professor alemão que é esse o caso de todas as instituições científicas que se valorizam pela sua vivência histórica recente ou longa. Nas suas realizações vão encontrar em tais dias a sua história viva. Por isso, jubilosos, cumpre-nos glorificar os homens de cujas mãos recebemos a herança, aprofundar e alargar a sua história como história do espírito.

Recordemos no dia de hoje, agradecidos, todos os que tornaram possível este acto.

Seria da minha parte procedimento de flagrante injustiça se não mencionasse a este respeito, em primeiro lugar, o nome do ilustre reitor da Universidade Técnica, FRANCISCO LEITE PINTO. Passo em claro a sua acção nas cadeiras do Poder, onde procurou com verdadeira visão europeia, própria de quem estudou e conviveu demoradamente com os centros cultos mais categorizados, resolver os complexos e sempre contravertidos problemas da educação e do ensino; desejo apenas lembrar que foi o Sr. Prof. LEITE PINTO (perdoe-me a indiscrição) o autor do diploma por que se rege a Junta de Energia Nuclear, da sua digna direcção; foi ele também o primeiro presidente da Comissão provisória e a seguir da Comissão definitiva de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura, conseguindo com o seu dinamismo, espírito de organização, optimismo inato, vencendo muitas dificuldades, esclarecendo muitas incompreensões, aglutinando muitos esforços dispersos, pôr em pé uma máquina complicada nos vários sectores da Física, da Química, da Mineralogia, da Geologia, hoje em pleno rendimento.

Agradecemos ao Sr. Prof. HERCULANO DE CARVALHO

a ideia de formar um Laboratório de Espectrometria de Massa, que apresentou à Comissão de Estudos de Energia Nuclear em 1956, e, mais do que a ideia, todas as canseiras, incessantes e inteligentes esforços, para lhe dar realização prática.

Pôs-se em contacto com o então director do Centro de Estudos de Física Nuclear de Lisboa, o professor da Universidade de Madrid JULIO PALACIOS, ao qual a cultura portuguesa deve inestimáveis serviços, pois foi o renovador do ensino da Física, como professor da Faculdade de Ciências de Lisboa, a quem solicitou a indicação de um bolsheiro que se fosse especializar no Laboratório de Espectrometria de Massa do conhecido cientista Prof. KISTEMAKER, da Universidade de Amsterdão.

A escolha recaiu no Sr. MANUEL FERNANDES LARANJEIRA, que, como bolsheiro do Instituto de Alta Cultura, estagiou na Holanda durante cerca de dois anos, com vista a dois objectivos: a obtenção da técnica geral da análise por espectrometria de massa e o início de um novo programa de investigação em Física que incluísse a Espectrometria como meio analítico.

Os trabalhos de investigação, realizados neste estágio pelo Doutor LARANJEIRA, foram de tal monta que tiveram projecção apreciável nos laboratórios de diversos países, em especial nos Estados Unidos, na Holanda e na Suíça, a ponto de determinarem o convite ao referido bolsheiro para se tornar revisor de Física Teórica da revista *Mathematical Review*, da Sociedade Americana de Matemática.

Deixai-me referir ainda um pormenor digno de nota da estadia do Sr. FERNANDES LARANJEIRA nos Países Baixos.

Conquistou a láurea doutoral na Universidade de Leyde, uma das mais famosas do Mundo, cujo prestígio se manteve desde os tempos mais recuados até aos dias de hoje, a Universidade de SCALINGER, GROTIUS, HEINSIUS, BOERHAVE e quantos mais, glória da sua pátria e da Humanidade.

A propósito, não quero perder este ensejo para afirmar: os bolsheiros do I. A. C. só se valorizam quando em Universidades de renome mundial conseguem alcançar os mais elevados graus académicos que elas conferem. Essa aspiração é um estímulo para o seu trabalho, testemunho evidente do seu aproveitamento, além de que por esse meio dignificam o nome português nos centros de cultura mais afamados. Seja ou não reconhecida oficialmente a equiparação das Uni-

versidades estrangeiras às portuguesas, não constituirá motivo de justo orgulho ser doutorado por uma Universidade portuguesa e ao mesmo tempo por uma Universidade estrangeira de reconhecida reputação? Se, ao fazer-se a história da cultura portuguesa, registamos com desvanecimento os nomes dos nossos compatriotas que estudaram ou professaram em celebradas Universidades estrangeiras, não compreendo que se possa opinar hoje diferentemente em casos análogos...

O estudo dos inúmeros problemas inerentes à construção do edifício do Laboratório e sua localização exigiu trabalho árduo, demorado e delicado, pois obrigou a um conjunto de consultas a várias entidades: Ministério da Educação Nacional, então dirigido pelo Sr. Prof. LEITE PINTO, que tomou a peito a solução adequada do assunto; Comissão de Estudos de Energia Nuclear e director do seu Centro de Física Nuclear; director do Instituto Superior Técnico e Comissão Pedagógica de Química do Instituto Superior Técnico; Ministério das Obras Públicas; Fundação Calouste Gulbenkian.

A instalação do Laboratório no Instituto Superior Técnico acarretou novos problemas para a Comissão e, assim, se procedeu a novos estudos e projectos, dos quais resultou associar-se às instalações previstas para a Espectrometria de Massa um grupo que com ela tivesse a maior afinidade científica: a secção de Radiometria do Centro de Química da Comissão de Estudos, que a título provisório estava instalada em condições deficientes, em dependências do Instituto Superior Técnico.

Uma palavra de agradecimento muito efusivo é devida ao Sr. Eng. ARANTES DE OLIVEIRA. É para mim motivo de grande prazer poder fazê-lo, pois todos admiramos a obra ingente de Sua Excelência, que é o pasmo de nacionais e estrangeiros. Dotou o País com construções de toda a ordem, escolas primárias, liceus, escolas técnicas, universidades, bibliotecas, museus, portos, pontes, barragens, estradas, monumentos, ao mesmo tempo que estimulou a investigação científica, de que é exemplo o Laboratório de Engenharia Civil, com irradiação internacional. Numa palavra, com a sua actuação o Ministro das Obras Públicas tornou-se um dos agentes mais activos e qualificados na reconstrução de Portugal como nação civilizada, que emparceira sem desdouro a par dos povos mais adiantados.

Tanto na análise dos projectos da obra como na fis-

calização da sua execução, facilitou a construção do edifício.

O acontecimento que estamos celebrando exigia palavra mais diserta e esclarecida que a minha apagada fala.

Falece-me a autoridade para discreter sobre matéria em que sou leigo. As exigências da função colocam-nos por vezes em situações embaraçosas, e hoje é uma delas. Por isso, limito-me a acentuar que, felizmente, graças à acção do Instituto de Alta Cultura — nunca é demais proclamá-lo, muitos o ignoram e nem sei mesmo se todos os sectores do Estado o sabem apreciar na merecida relevância —, acompanhamos o movimento mundial dos estudos de desagregação atómica, destinados porventura a revolucionar a técnica de construção, a economia, a estratégia e a política das nações e talvez até a modificar as condições climáticas e meteorológicas, permitindo melhorar a produção e converter, quem sabe, vastas regiões estéreis em terras férteis, invento extraordinário para fins terapêuticos e aplicações industriais para aquecimento, iluminação e locomoção, em condições menos onerosas e mais eficientes, que até aqui só tem sido possível obter por meio das formas de energia correntemente conhecidas.

Não nos deslumbremos, porém, com os esplendores da Deusa Minerva. Temos a consciência de que sem as delimitações de ordem moral, a ciência multiplicando indefinidamente o poder do homem, tornar-se-ia um perigo funesto para a própria civilização. Mas, por outro lado, não incriminemos a Ciência pelas aplicações que dela se possam fazer, criando novos agentes capazes das mais sangrentas hecatombes e terríveis destruições. Seja-me lícito reproduzir, a propósito, o depoimento do sucessor da cadeira de BERTHELOT no Collège de France, CHARLES MOUREU, um dos paladinos entusiastas da criação do Conseil Supérieur de la Recherche.

«A Ciência em si não é boa nem má; o seu escopo não é de natureza ética. Como todas as forças, consoante o uso que dela se faça, pode ser fonte de benefícios incalculáveis ou misérias sem nome, que, como a língua da fábula de Esopo, passava pela melhor e pior das coisas, como a imprensa, origem de tantos bens e malefícios, como aliás todas as manifestações da actividade espiritual: Literatura, Teatro, Arte. No dia em que o homem soube fabricar os metais, dispôs de uma grande força nova que utilizou para melhoria da sua alimentação, vestuário e alo-

jamento, mas de que se servia também para mais facilmente dominar o seu semelhante. A pólvora, conhecida dos Chineses há mais de dois mil anos, não serve apenas para objectivos bélicos, mas igualmente para cortar istmos, perfurar montanhas.»

Dispomos a partir desta data de um bem apetrechado laboratório para investigação no campo das ciências nucleares: o *Laboratório de Espectrometria de Massa «Calouste Gulbenkian»*, que ostenta o nome do ilustríssimo Mecenas que o tornou possível. Exalce-mos, pois, entusiásticamente este dia festivo, recor-dando as palavras de PASTEUR: «Laboratórios e descobertas são termos correlativos. Suprimi os labora-tórios — e as ciências físicas tornar-se-ão a imagem da esterilidade e da morte. Não serão mais do que ciên-cias de ensino, limitadas e impotentes, e não ciências de progresso e de futuro. Restitui-lhes os laboratórios — e com eles reaparecerá a vida, a fecundidade e a força. Fora dos seus laboratórios, o físico e o químico são como soldados sem armas no campo da batalha.»

---

## SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

---

### NÚCLEO DE LISBOA

Aos dezassete dias do mês de Junho de mil novecentos e sessenta e quatro, reuniu no Anfiteatro de Química da Faculdade de Ciências de Lisboa, a Sociedade Portuguesa de Química e Física (Núcleo de Lisboa) sob a presidência do Sr. Prof. Doutor Kurt Jacobsohn. Foi lida e aprovada a acta da sessão anterior.

Antes da ordem do dia foram admitidos como sócios os seguintes Senhores: Eng.º George Hubert Joseph Black, Dr.ª Maria José Sanches Furtado dos Santos Rebelo Bustorff, Eng.ª Maria Henriqueta Vahia Carneiro, Dr.ª Maria da Conceição Gonçalves Coelho, Dr. Manuel Iglésias Esteves, Dr. Vítor Manuel Guimarães, Dr.ª Maria de Lourdes Taveira Sadler Simões e Eng.º Henrique Coutinho Leotte Tavares. Entrou-se em seguida na ordem do dia, tendo sido dada a palavra ao Senhor Eng.º João Manuel Peixoto Cabral, que apresentou uma comunicação intitulada: «Reacção de Szilard-Chalmers em complexos de Iridio».

---

## REUNIÕES INTERNACIONAIS

---

### XX CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Organizado pela Academia das Ciências da U. R. S. S., realizar-se-á em Moscovo, de 12 a 18 de Julho de 1965, este Congresso [*Rev. Port. Quím.*, 5, 171, (1963)], a seguir à XXIII conferência da União, a realizar em Paris. Cada participante no congresso pode fazer-se acompanhar de uma pessoa de sua família, sendo a data final de inscrição defi-

nitiva 31 de Março de 1965; a taxa de inscrição é de 20 dólares por congressista e de 2 dólares por acompanhante. O programa científico do congresso divide-se em seis secções:

- Química-física de fenómenos de superfície e sistemas dispersos
- Química das radiações
- Química cósmica
- Química inorgânica
- Química analítica
- Princípios de tecnologia química

Cada secção terá diversas subsecções, que terão reuniões simultâneas. Haverá cerca de vinte conferências plenárias e serão apresentadas cerca de quinhentas comunicações. As línguas oficiais serão: russo, inglês, francês e alemão.

O pedido de apresentação de comunicações deve ser recebido antes de 1 de Outubro de 1964, com resumo em inglês (máximo 200 palavras), visto todos os resumos deverem ser publicados em russo e inglês no *Handbook of Abstracts*, a distribuir aos congressistas no acto de registo no congresso. Só serão aceites comunicações directamente relacionadas com as secções e o seu número será limitado. A comissão executiva reserva-se o direito de rejeitar trabalhos cujos resumos não tenham sido recebidos antes de 1 de Outubro de 1964. Cada participante apenas poderá apresentar um trabalho. Haverá tradução simultânea, em todas as línguas oficiais, apenas para as conferências plenárias. Todos os trabalhos apresentados em russo serão simultaneamente traduzidos para inglês ou será previamente distribuída uma tradução do texto para inglês.

### SECÇÕES DO CONGRESSO

- A. Química-física de fenómenos de superfície e sistemas dispersos (cerca de 100 comunicações)
  - (i) — Adsorção em interfaces sólido-gás e sólido-líquido
  - (ii) — Adorção em interfaces líquidas e camadas mono-moleculares
  - (iii) — Propriedades de compostos adsorvidos em interfaces e em camadas finas
  - (iv) — Fenómenos de superfície em sólidos reais
  - (v) — Fenómenos de superfície em sistemas dispersos. Formação, estabilidade e propriedades dos sistemas dispersos e estruturas (malhas) envolvidas
- B. Química das radiações (cerca de 100 comunicações)
  - (i) — Aspectos fundamentais da química das radiações
  - (ii) — Química das radiações de polímeros
  - (iii) — Sínteses induzidas por radiações
  - (iv) — Reacções induzidas por radiações em sólidos e em sistemas heterogéneos
- C. Química cósmica (cerca de 40 comunicações)
  - (i) — Dados recentes sobre a composição química e das fases dos meteoritos (tectites)
  - (ii) — Composição isotópica dos elementos dos meteoritos e idade absoluta (cósmica e terrestre)

- (iii) — Utilização de meteoritos como indicadores de fenómenos cósmicos
- D. Química inorgânica (cerca de 100 comunicações)
- (i) — Síntese inorgânica
  - (ii) — Compostos inorgânicos semicondutores
  - (iii) — Polímeros inorgânicos
  - (iv) — Aplicação da estatística matemática à investigação de sistemas inorgânicos
  - (v) — Propriedades dos elementos e dos compostos químicos no sistema periódico
- E. Química analítica (cerca de 90 comunicações)
- (i) — Métodos físico-químicos e físicos de análise
  - (ii) — Reagentes orgânicos em química analítica
  - (iii) — Métodos de separação e concentração de elementos
- F. Princípios de tecnologia química (cerca de 60 comunicações)
- (i) — Transferência de massas e permuta de massas
  - (ii) — Macrocínética dos processos químicos e dos reactores químicos
  - (iii) — Mecanização dos processos químicos e cibernética química

As comunicações apresentadas podem focar aspectos experimentais ou teóricos. Entre as de carácter experimental serão preferidas as que apresentem novos métodos de investigação ou novas generalizações de importância capital.

Devem ser especialmente focados os seguintes pontos:

Em *química-física de fenómenos de superfície e sistemas dispersos* (A): problemas de adsorção e propriedades de substâncias adsorvidas; equilíbrio e aspectos cinéticos de fenómenos induzidos por interacção molecular e química; aspectos gerais da moderna química dos colóides; propriedades fundamentais (mecânicas, eléctricas) dos sistemas dispersos e corpos sólidos reais, devidas a fenómenos de interfaces. Formação e estabilidade de sistemas dispersos. Crescimento das malhas dos sistemas dispersos e suas propriedades mecânicas (reológicas).

Problemas de catálise heterogénea e de cromatografia são excluídos do programa desta secção.

Em *química das radiações* (B): processos elementares na fase gasosa e particularmente na condensada; transferência de energia, natureza de partículas primárias quimicamente activas; o papel dos iões, dos electrões, dos radicais livres e dos estados excitados em reacções induzidas por radiação. Polimerização induzida por radiação com incidência especial sobre o mecanismo de processos na fase sólida, polimerização por enxerto, modificação de propriedades dos polímeros por irradiação.

Produção de substâncias químicas por acção da radiações; síntese de compostos orgânicos e inorgânicos; *cracking*, isomerização e oxidação de hidrocarbonetos, etc.

Reacções topoquímicas; catálise por radiação; radiólise de substâncias adsorvidas.

Em *química cósmica* (C): composição química, mineralógica

e petrográfica; diamantes; compostos orgânicos; inclusões diogénicas.

Composição isotópica de gases inertes, de hidrogénio, oxigénio, carbono e outros elementos leves e pesados em meteoritos, tectites, etc., determinação de idade por meio de  $^{14}\text{C}$ , Ar, Pb e outras técnicas.

Formação de meteoritos; transformações nucleares por irradiação de amostras de meteoros e outros corpos, modelação com aceleradores; influência de variações no espaço e no tempo de raios cósmicos, etc., sobre a composição isotópica de meteorites.

Em *química inorgânica* (D): síntese inorgânica; química de semicondutores, incluindo estruturas e propriedades de compostos inorgânicos semicondutores; polímeros inorgânicos; aspectos modernos da «lei periódica» e modelação matemática de reacções inorgânicas.

Problemas de química dos compostos de coordenação são excluídos desta secção.

Em *química analítica* (E): métodos físico-químicos e físicos de análise, particularmente ópticos: espectroscopia, fotometria, espectrofotometria, espectroscopia de emissão, molecular e de radiofrequência, espectroscopia de massa, etc.

Reagentes orgânicos em química analítica; princípios da sua acção, reacções e reagentes novos altamente sensíveis e selectivos; uso de reagentes orgânicos em química analítica. Métodos para separação e concentração de elementos: extracção, cromatografia, co-precipitação, electrólise e outros métodos químicos e físicos.

Em *tecnologia química* (F): processos básicos que ocorrem em aparelhagem química (macrocínética em reactores químicos): processos de transferência e permuta de massas, como destilação, rectificação, extracção, sorção e de-sorção; métodos para mecanização e *contrôle* de processos químicos. Problemas experimentais e teóricos relacionados com o equilíbrio e a cinética destes processos.

Hidrodinâmica e permuta de calor apenas serão consideradas em relação a processos químicos e de difusão.

#### REUNIÃO CONJUNTA DO AMERICAN INSTITUTE OF CHEMICAL ENGINEERS E DA INSTITUTION OF CHEMICAL ENGINEERS

Espera-se que compareçam cerca de 2000 engenheiros químicos, de diversos países, a esta reunião, que deverá ter lugar em Londres, no Hilton Hotel, de 13 a 17 de Junho de 1965 — *Rev. Port. Quím.*, 5, 243, (1963).

A conferência abrirá com uma recepção no Hilton Hotel, no dia 13 de Junho, devendo realizar-se os dez simpósios já anunciados durante os quatro dias seguintes. De acordo com o que é normal fazer-se em Inglaterra, o texto dos trabalhos a apresentar será distribuído antecipadamente, de modo que o tempo disponível possa ser aproveitado para discussão. Está em preparação um programa de visitas a instalações industriais e de investigação. A reunião terminará com um banquete no Hilton Hotel, no dia 14 de Junho.

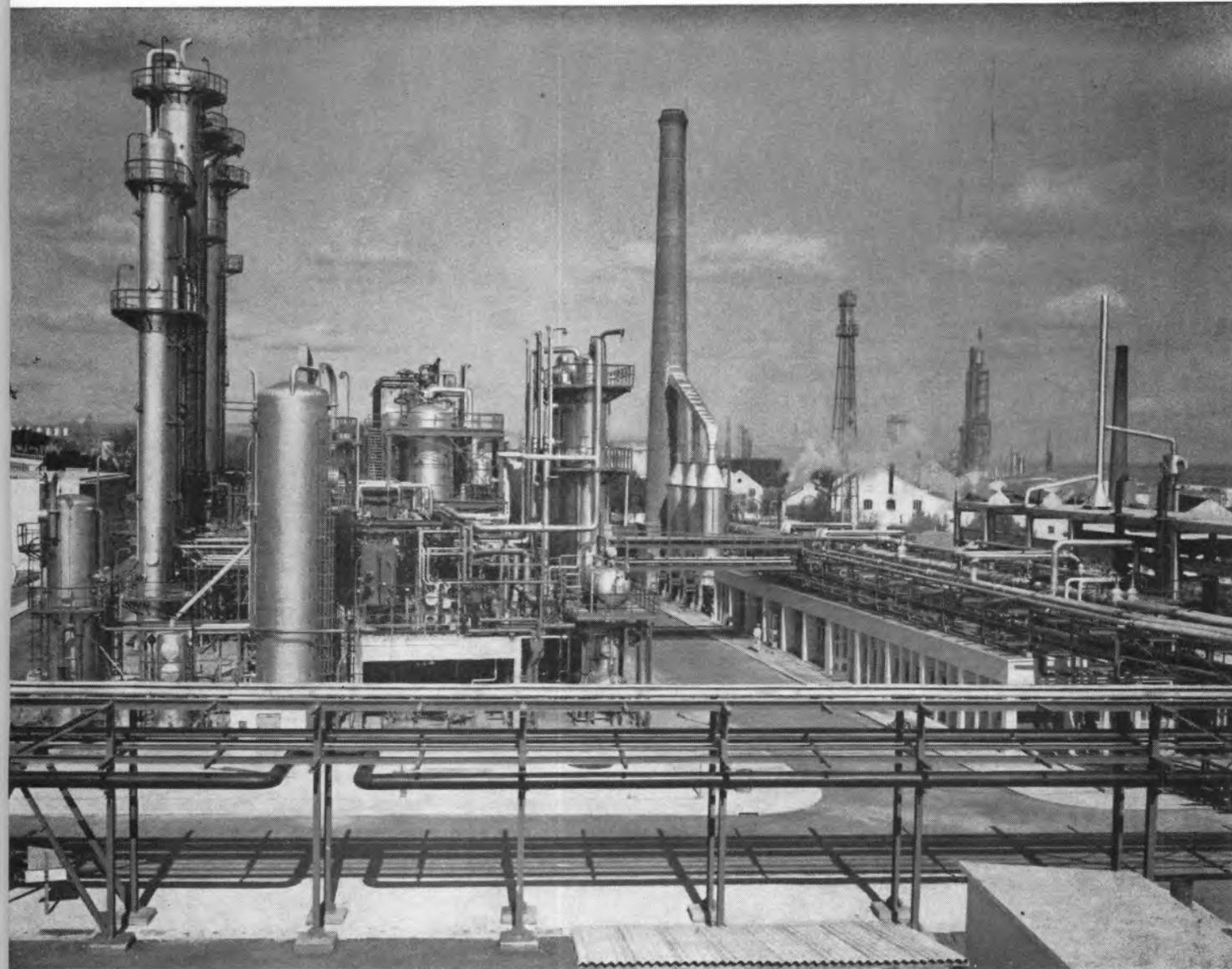
Todas as informações e boletins de inscrição para esta reunião, aberta a engenheiros de todas as nacionalidades, membros ou não das sociedades organizadoras, podem ser pedidos a: The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London, S.W. 1.

# SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA, S. A. R. L.

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 200 000 CONTOS

Sede e Escritórios em Lisboa, na Av. António Augusto de Aguiar, 104, 4.º



*Vista geral da instalação de produção de hidrogénio e gás de cidade.*

Fábrica em Cabo Ruivo, autorizada a produzir 170 t/dia de Amoníaco; 300 000 m<sup>3</sup>/dia de Gás de Iluminação; 5 000 m<sup>3</sup>/dia de Oxigénio; 40 000 m<sup>3</sup>/dia de Hidrogénio e 10 000 m<sup>3</sup>/dia de Azoto.

produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GAS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

matérias-primas: AR ATMOSFÉRICO, PRODUTOS E SUBPRODUTOS DA REFINARIA DA SACOR.

**ELECTROFORESE**  
EM PAPEL • EM AMIDO • EM ACETATO DE CELULOSE



**VOKAM**

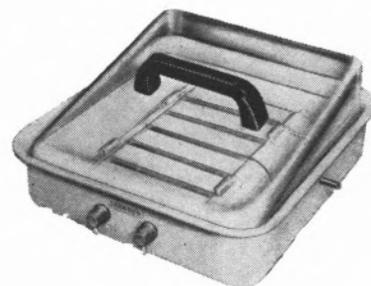
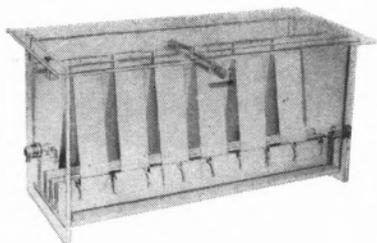
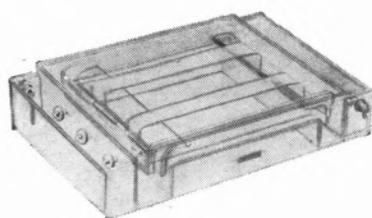
50 — 300 V — a 40 mA máx. ou 3 — 40 mA — a 300 V máx.

**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, 11, 1.º — LISBOA — TELEF. 36182



COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS, S. A. R. L.

A FÁBRICA PORTUGUESA DE  
**ANTIBIÓTICOS**

INTEGRADA NO  
GRUPO FARMACÊUTICO  
**ATRAL-CIPAN**

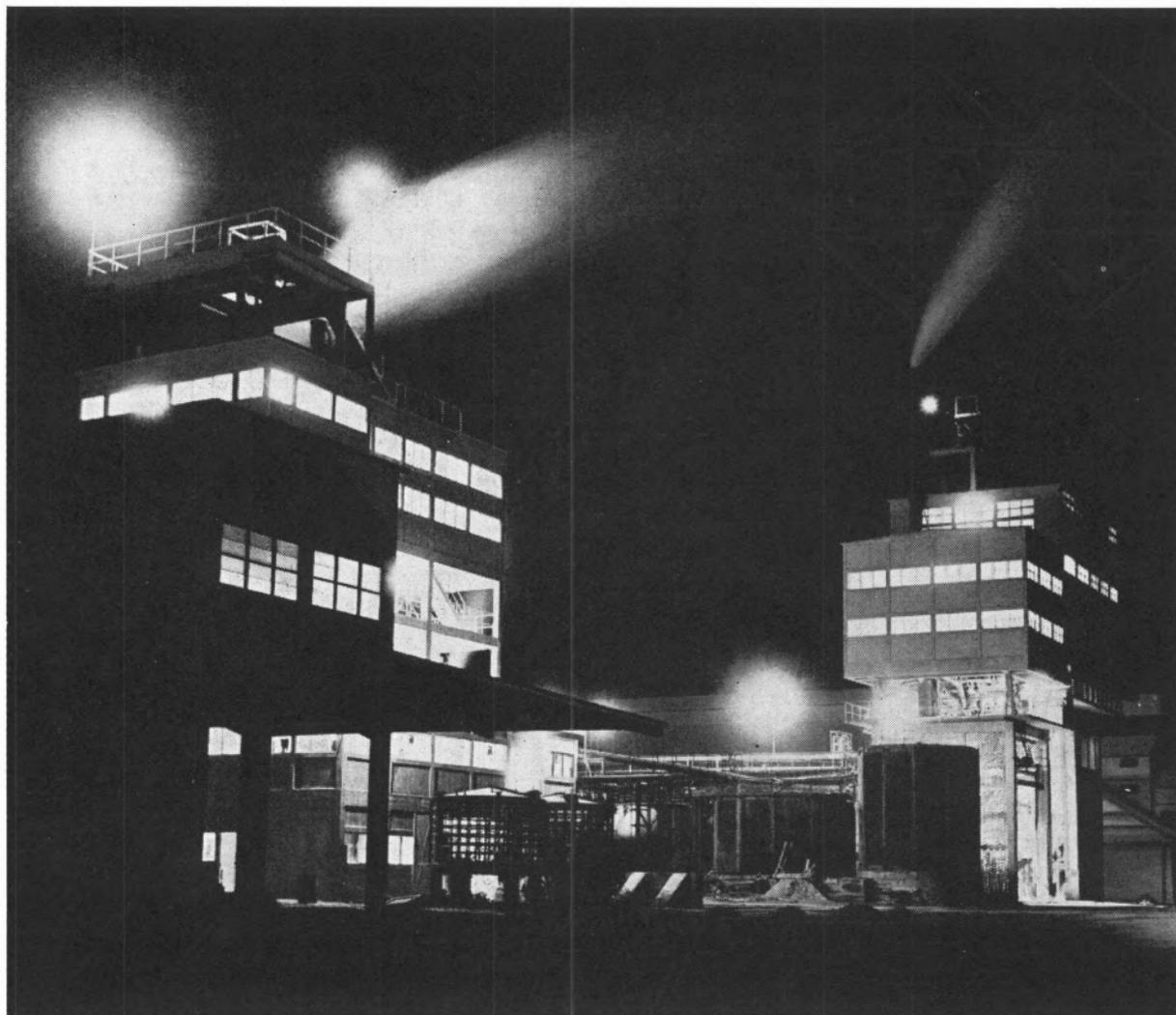
**FÁBRICA** — CARREGADO (ESTAÇÃO) — TEL. 91120/1

**ESCRITÓRIOS** — EST. DE BENFICA, 709, 2.º — LISBOA-4 — TEL. PPC 70 01 81  
END. TELEG. — **CIPAN**



# "SAPEC..

UMA ORGANIZAÇÃO  
AO SERVIÇO DA  
LAVOURA NACIONAL





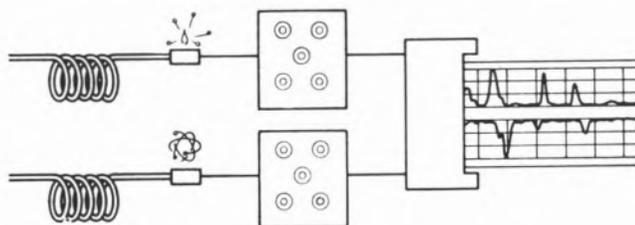
# AEROGRAPH

204

**CROMATÓGRAFO  
GÁS-LÍQUIDO**

**CANAL-DUPLO  
COLUNA-DUPLA**

O emprego dum cromatógrafo de canal duplo ou coluna dupla, pode fornecer rápida e claramente, elementos informativos sobre a análise de compostos dificilmente separáveis.



A coluna dupla permite, simultâneamente, obter separações com colunas de natureza diferente. Neste caso o detector pode, ou não, ser o mesmo para cada coluna. A comodidade e rapidez são notáveis.

Com o emprego de canal duplo é possível obter, simultâneamente, separações e caracterizações de constituintes, de acordo com a sensibilidade do detector.

Os exemplos de aplicação abrangem uma enorme gama, como por exemplo: análise de pesticidas, bioquímica, petroquímica, bacteriologia, medicina, agronomia, etc., etc.



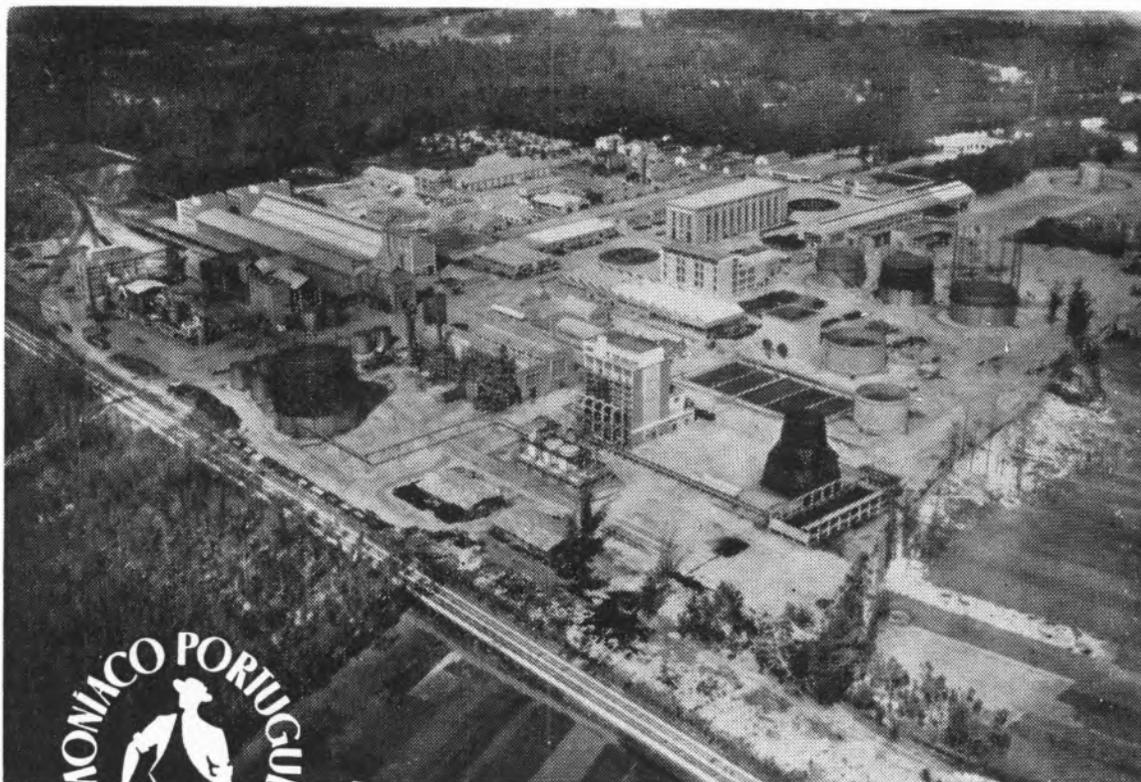
REPRESENTANTES EM PORTUGAL

**EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.<sup>ª</sup>, LDA.**

Rua Santo António, 137 - Porto - Telef. 2.02 54/5/6

Rua Antero de Quental, 17-1.ª - Lisboa - Telef. 55 33 66

# "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<br>de produção de<br>sulfato de amónio | 110-120 000 toneladas<br>a 21 % N |

**SULFATO DE AMÓNIO — O adubo azotado que a  
Lavoura utilizou no passado e prefere no presente**

# Elegância e distinção

# ATKINSON

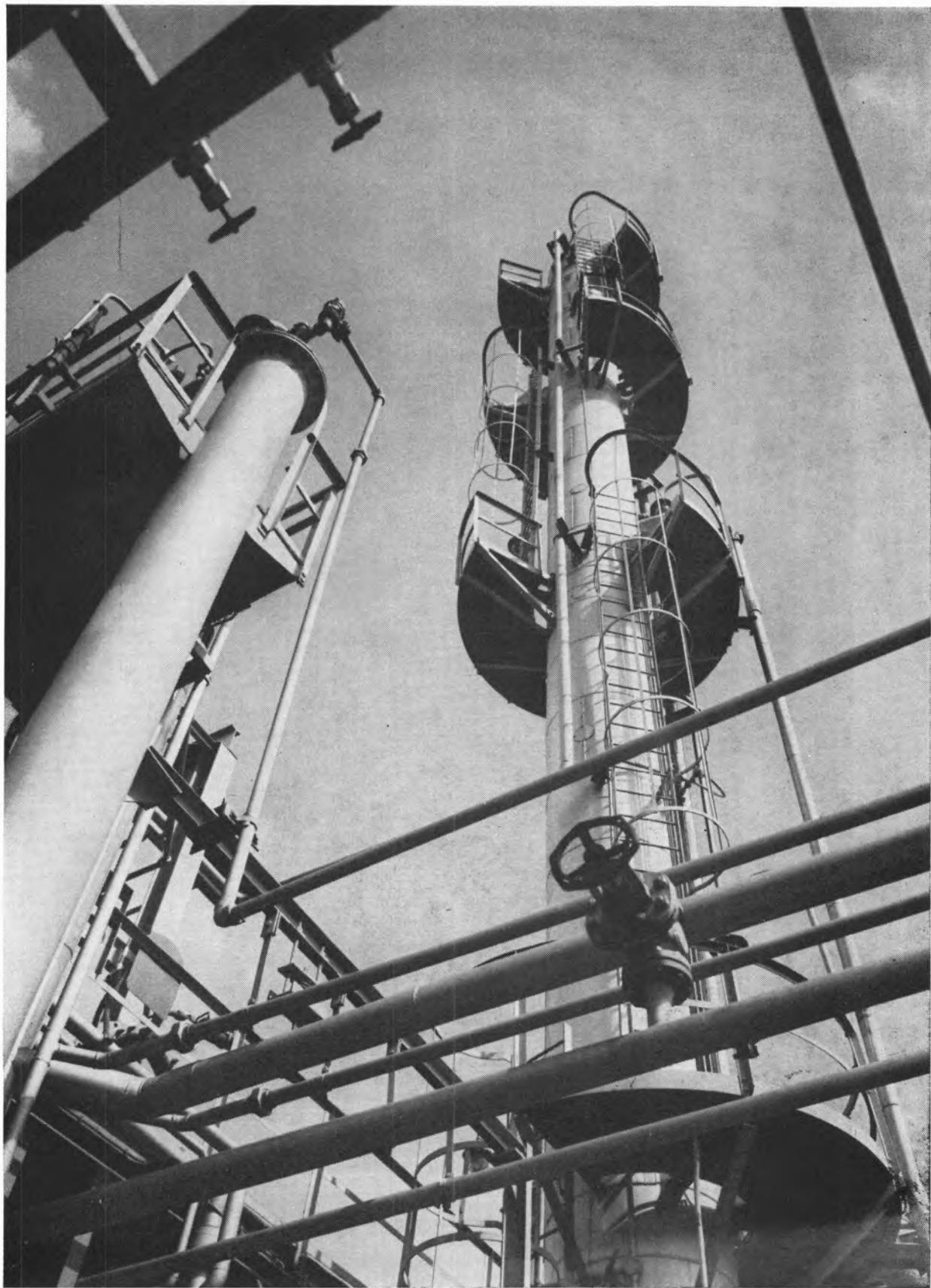
## OF LONDON

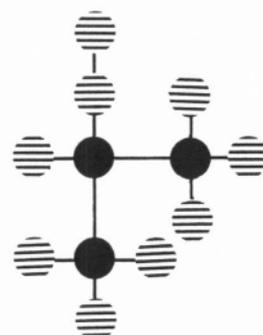
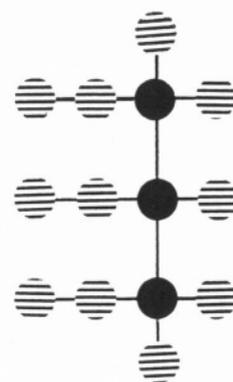
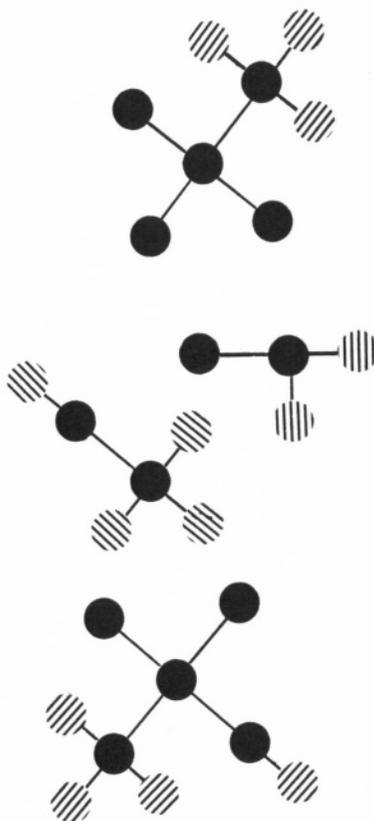
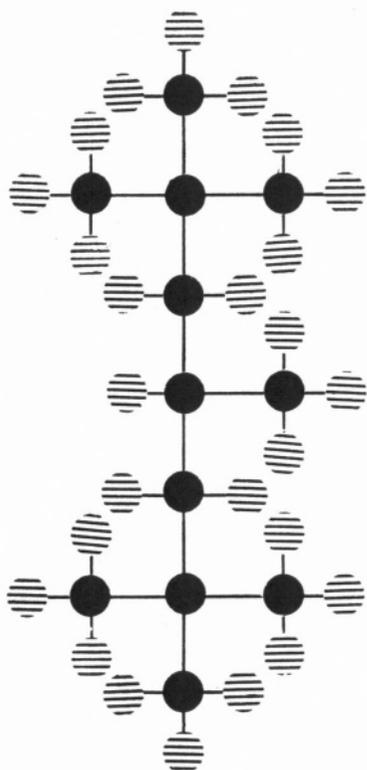


ÁGUAS DE COLÓNIA



GOLD MEDAL  
ENGLISH LAVENDER  
MIRAGE





# SACOR

gasolina normal  
 supercarburante  
 jet-fuel  
 gasóleo, fuel-oil  
 petróleo para motores  
 white-spirit, enxofre  
 asfalto, metano, etano  
 butano (gascidla)  
 propano (propacidla)

# NITRATOS DE PORTUGAL

Rua dos Navegantes, 53-2.º

LISBOA

Produziram em 1964  
mais de 140 000 toneladas de:

NITROLUSAL com 20,5 % e 26 % de azoto metade  
nítrico, metade amoniacal.

NITRATO DE CÁLCIO com 15,5 % de azoto.

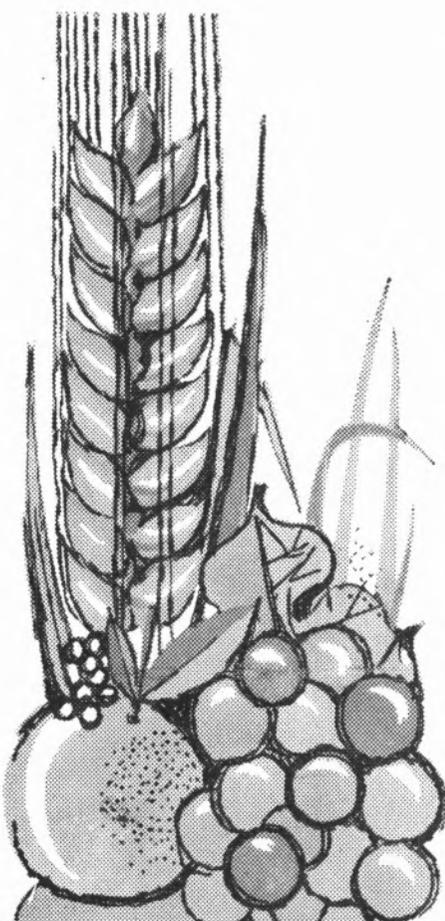
NITRAPOR — complexo binário com 20 % de azoto  
e 18 % de potássio.

Destes quantitativos foram exportados em 1964 para  
o estrangeiro, nomeadamente Espanha, Checoslováquia,  
Roménia, Rodésias e África do Sul, mais de 50 000  
toneladas que corresponderam a cerca de 75 000 con-  
tos de divisas entradas no País.

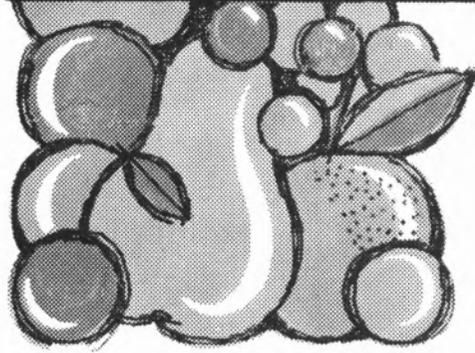
Em ensaios industriais e agrícolas os novos:

NITRAFÓS — complexo binário.

NITRATRES — complexo ternário.



**NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.**



Os adubos dos NNN são, sem dúvida, os  
ADUBOS DAS BOAS COLHEITAS. Prefira-os.

# 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*

**Medicamentos desde 1775**

**LABORATÓRIOS AZEVEDOS**

FARMÁCIA AZEVEDO, IRMÃO & VEIGA  
24, Rua da Misericórdia, 32 — Telef. 32 35 40

FARMÁCIA AZEVEDO, FILHOS  
31, Rossio, 32 — Telef. 32 74 78

---

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**

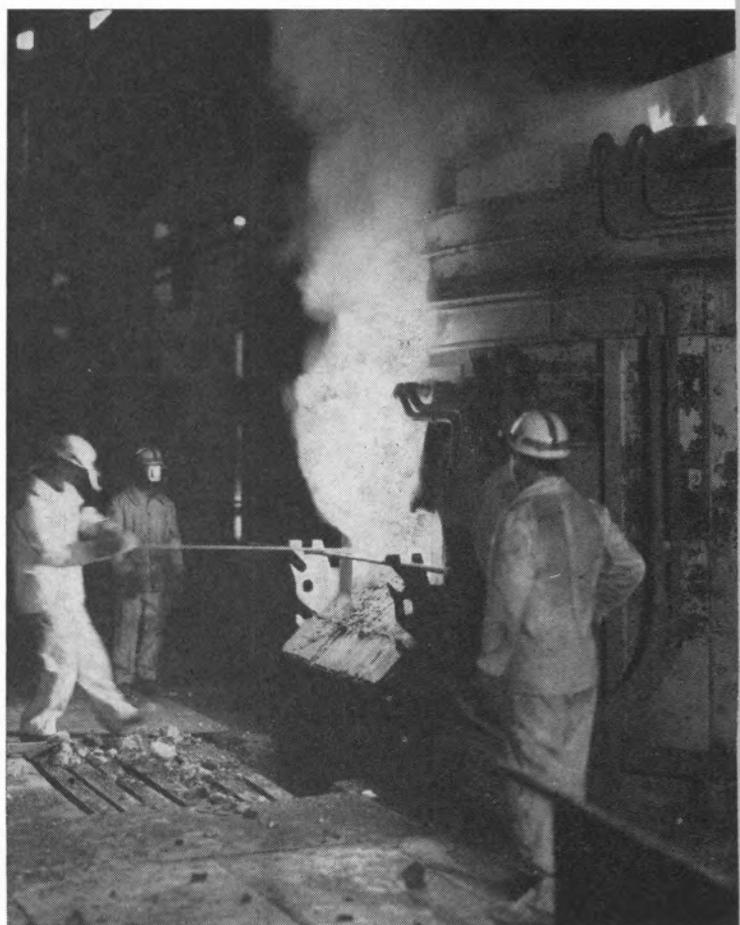
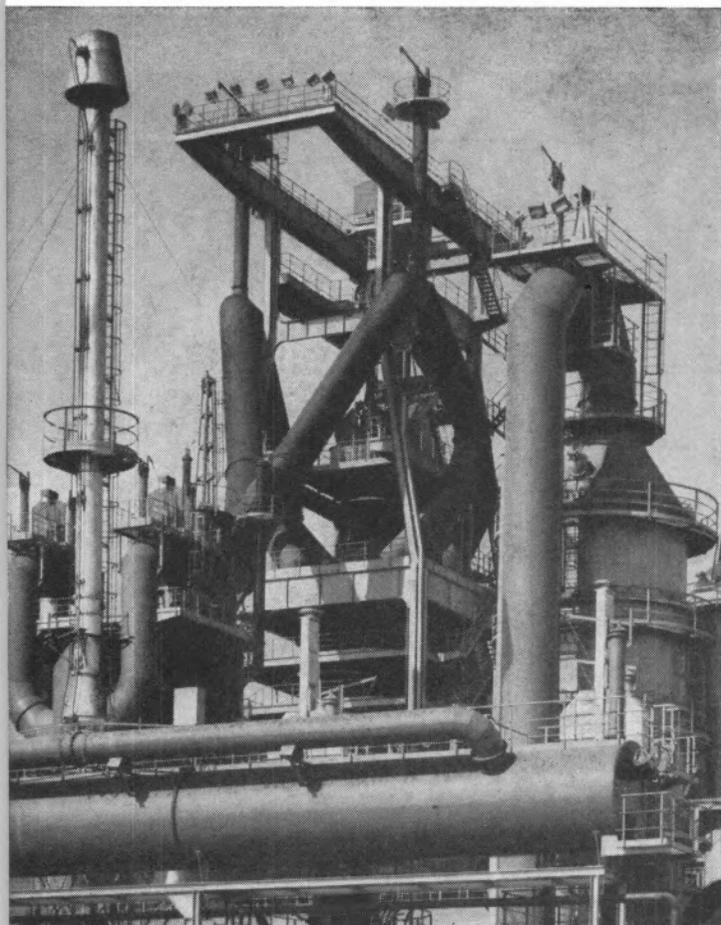
**S. TOMÉ E PRÍNCIPE**

**GUINÉ**

**CABO VERDE**

**ANGOLA**

**MOÇAMBIQUE**



# **aço português produtos siderúrgicos**





# **SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.**

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

---

# MINAS E METALURGIA S.A.R.L.

*uma nova indústria nacional*

ALBERGARIA A NOVA    TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

## **carboneto de tungsténio** e todas as suas aplicações

produtos

**pábit**

*um sinónimo de alta qualidade*

---

B A R R E N A S • B I T S • F E R R O S D E T O R N O  
M A T E R I A L P A R A M Á Q U I N A S F E R R A M E N T A S  
P A S T I L H A S • F I E I R A S • E B O N I T A G E M  
L I G A S C O M F O R T E T E O R D E T U N G S T É N I O P A R A C O N T A C T O S E L É C T R I C O S

---

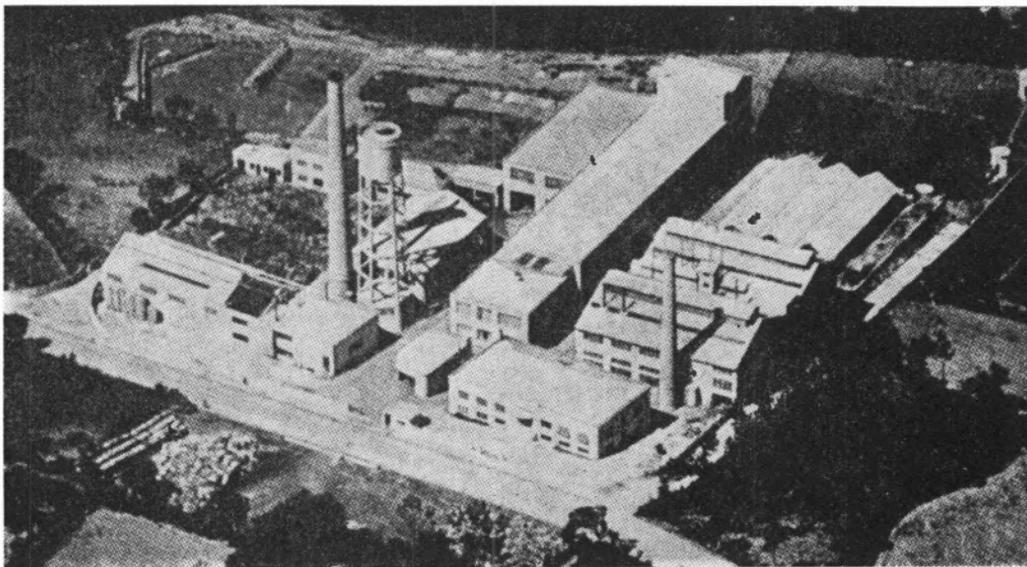
---

pneus **Firestone**



**SÍMBOLO DE  
QUALIDADE**

**FABRICADOS EM ALCOCHETE**



## INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



Produtos Químicos Diversos  
Corantes de Anilina  
Preto Sulfuroso  
Produtos Auxiliares para  
a Indústria Têxtil e de Curtumes  
D. D. T. e Insecticidas à base de D. D. T.  
Raticidas  
Pigmentos para Curtumes  
Hipossulfito de Sódio  
Nigrosina  
Ácido Túngstico e seus sais

