



REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. 9, N.º I, p. 1/64 — 1967



índice

F. BURRIEL MARTÍ C. ALVAREZ HERRERO F. FERNÁNDEZ NORIEGA	1 DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE VANADIO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS
F. BARREIRA M. LUSA BARREIRA	6 POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Zn^{2+}
J. C. CONTE	13 OXYGEN QUENCHING AND ENERGY TRANSFER IN PYRENE SOLUTIONS
	<i>Notas</i>
M. ALZIRA ALMOSTER FERREIRA	22 CONTRIBUIÇÃO PARA A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DO ÓXIDO DE DIAZOTO (^{15}N)
M. HELENA LOPES	25 ISOLAMENTO E ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE UM ALCALÓIDE DA <i>Conopharyngia longiflora</i> STAFF
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA	28 APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (I)
	<i>Actualidades</i>
KURT JACOBSON	56 ENSINO «COMPLEMENTAR» DA QUÍMICA EM 1968
	<i>Noticiário e Informações</i>
	57 UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA
	57 SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE
	57 FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA
	57 COMISSÃO COORDENADORA DA INVESTIGAÇÃO PARA A OTAN
	57 REUNIÕES INTERNACIONAIS
	64 PUBLICAÇÕES

REVISTA PORTUGUESA DE QUÍMICA

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

Director

A. HERCULANO DE CARVALHO

Editor

C. M. PULIDO

Comissão redactorial

F. CARVALHO BARREIRA
RENATO DA SILVA LEAL
J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. INÊS VALENTE SOARES
VASCO TEIXEIRA
JORGE VEIGA

Delegado em Lourenço Marques

V. PEREIRA CRESPO

Delegado em Luanda

HERNÂNI MAYA

Subsidiada pelas seguintes empresas

SACOR
SODA PÓVOA
COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE
SAPEC
SIDERURGIA NACIONAL
COMPANHIA UNIÃO FABRIL
INDÚSTRIAS LEVER PORTUGUESA, LDA.
NITRATOS DE PORTUGAL
SOCIEDADE PORTUGUESA DE PETROQUÍMICA
AMONÍACO PORTUGUÊS
COMPANHIA INDUSTRIAL PRODUTORA DE ANTIBIÓTICOS
FIRESTONE PORTUGUESA
INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.
SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

Faculdade de Ciências — Lisboa 2 (Tel. 67 68 69)
e Instituto Superior Técnico — Lisboa 1 (Tel. 76 06 30)

Gravuras, composição e impressão

Bertrand (Irmãos), Lda.,

Publicação trimestral. Número avulso : 35\$00. Assinatura (quatro números) : Portugal, Brasil e Espanha: 120\$00;
outros países: U.S. \$6.00

resumos

DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE VANADIO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS

MARTÍ, F. Burriel, HERRERO, C. Alvarez, NORIEGA, F. Fernández
Rev. Port. Quím., 9, 1 (1967) (em espanhol)

El método espectrofotométrico aplicado es el propuesto por Sandell, que consiste en la formación de un complejo soluble, de color amarillo fosfotungstovanádico. Se precisa una doble extracción, acuosa y con oxina-cloroformo del contenido de vanadio en la muestra de arcilla disgregada con carbonato sódico. Se ha calculado el porcentaje de extracción, cuyo valor es 93,02. Para comprobar este método se ha aplicado la espectroquímica, adicionando sales alcalinas, en nuestro caso Na_2CO_3 , para excitar las líneas espectrales del vanadio, como propone Bertrand. La extracción de V es prácticamente cuantitativa, observando la ausencia de este elemento en los residuos.

POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Zn^{2+}

BARREIRA, M. Lusa, BARREIRA, F.
Rev. Port. Quím., 9, 6, (1967) (em português)

Estudou-se a d. d. p. estabelecida entre a prata e soluções de sulfato de zinco de diferentes concentrações. O sistema apresentou um comportamento inicial erróneo, com grande instabilidade, a qual vai diminuindo com o tempo. Ao fim de cerca de trinta dias podem efectuar-se medidas com apreciável grau de reprodutibilidade, acentuando-se cada vez mais a tendência para o estabelecimento de um estado de equilíbrio. A variação da d. d. p. de equilíbrio em função da actividade do zinco na solução segue uma lei linear, com um coeficiente angular que leva a concluir que os eléctrodos se comportam como Ag/Ag^+ , apesar de a concentração do zinco na solução ser muito mais elevada que a de prata.

OXYGEN QUENCHING AND ENERGY TRANSFER IN PYRENE SOLUTIONS (EXTINÇÃO DE FLUORESCÊNCIA PELO OXIGÉNIO E TRANSFERÊNCIA DE ENERGIA EM SOLUÇÕES DE PIRENO)

CONTE, J. C.
Rev. Port. Quím., 9, 13, (1967) (em inglês)

Estuda-se o espectro de emissão de soluções de pireno em ciclohexano e benzeno, para soluções contendo oxigénio dissolvido e para soluções sem oxigénio. Os resultados obtidos mostram que a razão entre as intensidades do excímero e monómero no pireno são independentes do comprimento de onda da radiação ultravioleta usada para excitação, mesmo nos casos em que há transferência de energia do solvente para o soluto. Estuda-se o efeito do oxigénio como agente de extinção da fluorescência excimérica e monomérica no pireno. Mostra-se que a constante de extinção para o excímero do pireno é maior do que a constante de extinção para o monómero.

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (I)

SILVA, J. J. R. Fraústo da
Rev. Port. Quím., 9, 28, (1967) (em português)

Na primeira parte deste trabalho examina-se o problema das ligações π metal-ligando e o tipo de evidência experimental que tem sido apresentado para apoiar a hipótese da sua formação. Em particular, discute-se a possibilidade de demonstrar a ocorrência destas ligações a partir dos valores das constantes de estabilidade de complexos onde elas possam existir. Para estruturar o método da análise dos resultados experimentais revêem-se sucintamente os fundamentos da teoria das correlações extra-termodinâmicas de energia livre e considera-se em pormenor o caso particular da equação de HAMMETT e de outras equações formalmente análogas a esta.

notas

CONTRIBUIÇÃO PARA A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DO ÓXIDO DE DIAZOTO (^{15}N)

FERREIRA, M. Alzira Almoester
Rev. Port. Quím., 9, 22, (1967) (em português)

ISOLAMENTO E ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE UM ALCALÓIDE DA CONOPHARYNGIA LONGIFLORA STAPF

LOPES, M. Helena
Rev. Port. Quím., 9, 25 (1967) (em português)

résumés

DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE VANADIO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS (DOSAGE DE TRACES DE VANADIUM EN DES ARGILES ESPAGNOLES)

MARTÍ, F. Burriel, HERRERO, C. Alvarez, NORIEGA, F. Fernández

Rev. Port. Quím., 9, 1 (1967) (en espagnol)

On utilise la méthode spectrophotométrique proposé par Sandell, qui consiste en la formation d'un complexe rouge soluble, phosphotungstate-vanadique. Il convient de procéder à une double extraction, aqueuse, avec de l'oxine-chloroforme, du contenu en vanadium, de l'échantillon d'argile fondu au carbonate sodique. Le pourcentage d'extraction est de 93,02. La contrôle de cette méthode a été effectué par technique spectrochimique, avec addition de sels alcalins, en l'occurrence Na_2CO_3 , afin d'exciter les bandes spectrales du vanadium ainsi que le propose Bertrand. L'extraction de vanadium est pratiquement quantitative. On constate l'absence de cet élément dans les résidus.

POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Zn^{2+} (POTENCIAUX DES ELECTRODES Ag/Zn^{2+})

BARREIRA, M. Lusa, BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 9, 6, (1967) (en portugais)

Nous avons mesuré la d. d. p. entre l'argent et solutions de sulfate de zinc avec différentes concentrations.

Initialement la d. d. p. varie très rapidement mais le comportement change vers un équilibre et après trente jours de contact entre le métal et la solution les mesures sont possibles avec réproductibilité acceptable.

La réproductibilité augmente avec le temps de contact. La variation de la d. d. p. avec l'activité du zinc montre que ce n'est pas cet élément, mais l'argent qui détermine la variation de la d. d. p. avec l'activité.

OXYGEN QUENCHING AND ENERGY TRANSFER IN PYRENE SOLUTIONS (EXTINCTION DE FLUORESCENCE PAR L'OXYGENE ET TRANSFERT D'ENERGIE DANS LE PYRENE EN SOLUTION)

CONTE, J. C.

Rev. Port. Quím., 9, 13, (1967) (en anglais)

On présente des résultats sur les spectres d'émission de fluorescence de solutions de pyrène en cyclohexane et en benzène. Ces mesures ont été faites sur des solutions avec de l'oxygène dissout et sans oxygène. On montre que les valeurs relatives des intensités de l'excimère et du monomère ne dépendent pas de la longueur d'onde d'excitation en U. V., même dans le cas où il y a un transfert d'énergie du solvant au soluté. On étudie l'effet de l'oxygène comme agent de coupure de fluorescence et on montre que la constante de coupure par l'oxygène pour l'excimère du pyrène est plus grande que celle du monomère.

Rev. Port. Quím., 9, (1967)

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (I) (APPLICATION DE L'EQUATION DE COMPLEXES (I))

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 9, 28, (1967) (en portugais)

Dans la première partie de ce travail, on examine le problème des liaisons π métal-ligand et le type d'évidence expérimentale qui est présenté pour justifier l'hypothèse de leur formation. On discute, en particulier de la possibilité de démontrer la formation de ces liaisons à partir des valeurs des constantes de stabilité des complexes où elles peuvent exister. Pour structurer la méthode d'analyse des résultats expérimentaux, on passe en revue rapidement les fondements de la théorie des corrélations extrathermodynamiques d'énergie libre et on considère en détail le cas particulier de l'équation de HAMMETT et des autres équations présentant avec elle une analogie formelle.

notes

CONTRIBUIÇÃO PARA A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DO ÓXIDO DE DIAZOTO (^{16}N) (CONTRIBUTION A L'INTERPRETATION DU SPECTRE DE MASSE DE L'OXYDE DE DIAZOTE (^{15}N))

FERREIRA, M. Alzira Almoester

Rev. Port. Quím., 9, 22, (1967) (en portugais)

ISOLAMENTO E ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE UM ALCALÓIDE DA CONOPHARYNGIA LONGIFLORA STAPF (ISOLEMENT ET ETUDE SPECTRO-PHOTOMETRIQUE D'UN ALCALOIDE DE LA CONOPHARYNGIA LONGIFLORA STAPF)

LOPES, M. Helena

Rev. Port. Quím., 9, 25, (1967) (en portugais)

abstracts

DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE VANADIO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS (DETERMINATION OF VANADIUM TRACES IN SPANISH CLAYS)

MARTÍ, F. Burriel, HERRERO, C. Alvarez, NORIEGA, F. Fernández

Rev. Port. Quím., 9, 1, (1967)

(in Spanish)

The spectrophotometric method proposed by Sandell is used, which consists in the formation of a soluble yellow complex, phosphotungstatevanadium. A double extraction, aqueous and with oxine-chloroform vanadium, is necessary for the clay sample fused with sodium carbonate. The percentage of recovery is 93,02. A spectrochemical technique is used to confirm this method, adding alkaline salts (Na_2CO_3 for this case) to excite the spectral lines of vanadium, as proposed by Bertrand. Results are very similar, vanadium extraction being practically quantitative. This element was not detected in the residue.

POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Zn^{2+} (POTENTIALS OF THE Ag/Zn^{2+} ELECTRODES)

BARREIRA, M. Lusa, BARREIRA, F.,

Rev. Port. Quím., 9, 6, (1967)

(in Portuguese)

The potencial between silver and zinc sulphate solutions has been determined at various concentrations. At the start the behaviour of the electrodes is very much erroneous tending however to an equilibrium. After 30 days the potential can be measured with good reproductibility that becomes better with time. The plot of the equilibrium potential against the zinc activity has a slope showing that the electrodes behave like Ag/Ag^+ .

OXYGEN QUENCHING AND ENERGY TRANSFER IN PYRENE SOLUTIONS

CONTE, J. C.

Rev. Port. Quím., 9, 13, (1967)

(in English)

Measurements have been made of the fluorescence emission of pyrene solutions in cyclohexene and benzene, both in the absence and in the presence of dissolved oxygen. The results obtained show that the ratio of excimer to monomer intensities from pyrene is independent of the wavelength used for excitation even in the case where solute emission is a result of an energy transfer process from the solvent. The effect of oxygen on the pyrene excimer and monomer intensities has been studied, and it is shown that the rate constant for excimer quenching exceeds that of the monomer.

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (I) (APPLICATION OF HAMMETT'S EQUATION TO COMPLEXATION REACTIONS (I))

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 9, 28, (1967)

(in Portuguese)

In the first part of this paper the problem of metal to ligand π -bonding and the type of experimental evidence brought in support of the hypothesis of its formation are examined and the possibility of demonstrating the occurrence of these bonds from the values of stability constants of complexes where they may exist, is discussed in particular. In order to establish the method of analysis of the experimental results, the theoretical foundations of the free energy extra-thermodynamic correlations are briefly reviewed and the special case of HAMMETT'S equation and other formally analogous equations is considered in detail.

notes

CONTRIBUIÇÃO PARA A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DO ÓXIDO DE DIAZOTO (^{15}N) (CONTRIBUTION FOR THE INTERPRETATION OF THE DINITROGEN (^{15}N) OXIDE MASS SPECTRUM)

FERREIRA, M. Alzira Almoester

Rev. Port. Quím., 9, 22, (1967)

(in Portuguese)

ISOLAMENTO E ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE UM ALCALÓIDE DA CONOPHARYNGIA LONGIFLORA STAPF (ISOLATION AND SPECTROPHOTOMETRIC STUDY OF A CONOPHARYNGIA LONGIFLORA STAPF ALKALOIDE)

LOPES, M. Helena

Rev. Port. Quím., 9, 25, (1967)

(in Portuguese)

EQUIPAMENTO DE VÁCUO

Bombas rotativas, difusoras, de adsorção e de «getter», Criobombas.
Instrumentos de medida de vácuo, mecânicos, de mercúrio e electrónicos. Vacuostatos, Dosadores.
Válvulas, acessórios de tubagem, recipientes, campânulas, passadores de corrente, buçins, rótulas, juntas, óleos e massas para vácuo.
(Deste tipo de equipamento, mantemos um «stock» que nos permite entregas imediatas e assistência técnica).

APARELHOS

Recipientes, permutadores de calor, válvulas e outra aparelhagem em tântalo, titânio e zircónio para líquidos agressivos.

ANÁLISES — CONTROLE

Aparelhos para análises de gases em metais por processo cromatográfico.
Diversos tipos de espectrómetros de massa para análises de pressões parciais na investigação e também no controle de reacções por observação contínua de uma zona de espectro. Aparelhos para medida de superfície em corpos porosos.
Aparelhos para detecção de fugas em sistemas de pressão e vácuo.

LIOFILIZAÇÃO — SECAGEM

Alguns exemplos de produtos liofilizados: Preparações de histologia, histoquímicas e de culturas para microscopia electrónica, micro-radiografia e auto-radiografia.

Culturas bacterianas, meios de cultura, vírus, antitoxinas, fermentos, anticorpos, vacinas, hormonas, vitaminas, antibióticos, extractos hepáticos, tecidos de transplantações (artérias, ossos, tecidos nervosos e do sistema visual, pele), plasma sanguíneo, preparações de grupos sanguíneos, leite materno, soros, preparações albuminosas.

Café, chá, lactíneos diversos, culturas para fabricação de Yogurt, sopas em pó e produtos dietéticos e infantis, camarões e outros produtos da pesca, frutas, sumos, aromatizantes, legumes.

Pigmentos de grão muito fino, compostos sensíveis (explosivos), assim como substâncias muito porosas.

Além de instalações de liofilização, a nossa representada fornece, evidentemente, instalações para secagem sob vácuo (ou só os grupos de bombagem), amplamente utilizadas na indústria química, farmacêutica, de produtos alimentares e de plásticos.

METALURGIA

Todas as aplicações de técnicas de alto vácuo e de atmosferas inertes na metalurgia, nomeadamente:

Desgasificação de aços segundo diversos processos (na colher, durante o vazamento, em câmara separada).

Fornos de arco com fusão do electrodo permanente.

Fornos de indução para fusão, sinterização e tratamentos térmicos.

Vazamento sob vácuo para peças de precisão. (Joalheria, Bijuteria, pás de turbinas, etc.). Refinação de metais (cobre, zinco, chumbo, metais raros).

Fornos com aquecimento por resistências para fusão, sinterização, recozimentos brilhantes, soldaduras e para as mais altas temperaturas.

Fornos de bombardeamento electrónico para fusão, refinação em zona, soldadura, etc.

Máquinas para soldadura profunda, sistema Heraeus-Hamilton (sob vácuo, atmosfera inerte ou ambiente) para solução dos mais difíceis problemas de soldadura e grandes séries.

DESTILAÇÃO — SUBLIMAÇÃO

Instalações laboratoriais e industriais para destilação de substâncias sensíveis a altas temperaturas, por exemplo para: Produção de concentrados de monoglicerina.

Separação dos ácidos gordos existentes em óleos e ceras vegetais.

Destilação de produtos farmacêuticos finais ou intermédios, como por exemplo vitaminas A, D e E ou amins e amidas, hormonas, óleos de café.

Destilação de alcoóis superiores, ésteres, lanolina, ácidos gordos e seus derivados, Tall-oil.

Produção de óleos essenciais e de sesquiterpenos, assim como de concentrados de piretro.

Destilação de inibidores de oxidações, silicones, hidrocarbonetos halogenados, corantes, óleos secantes, desendurecedores, óleos de impregnação e vernizes.

Desgasificação e destilação de diversos produtos da indústria de plásticos, como sejam, por exemplo ésteres dos ácidos adípico, ftálico e sebáceo. Ésteres do álcool alílico e peróxidos orgânicos.

Instalações de sublimação para purificação de produtos de alto ponto de fusão, como exemplo o ácido salicílico, antroquinona, benzantrona.

DESGASIFICAÇÃO — DOSAGEM — IMPREGNAÇÃO — VAZAMENTO — METALIZAÇÃO

Equipamento para enchimento de unidades frigoríficas, sistemas hidráulicos, instrumentos, tubos electrónicos.

Equipamento para fabrico de peças em resinas sintéticas, transformadores, condensadores, semicondutores, vidros reflectores de calor, metalização de peças de óptica, materiais de embalagem e revestimento, circuitos eléctricos de camada fina e circuitos integrados.

Cadmiagem de parafusos e outras peças pequenas. Metalização de acessórios em plástico ou metálicos para a indústria de automóveis, brinquedos, bijuterias, escalas, letreiros para aparelhos electrodomésticos, etc.

CRIO TÉCNICA — ULTRA VÁCUO

Investigação no campo das baixas temperaturas.

Válvulas e aparelhagem para manuseamento de gases liquefeitos.

Equipamento para recuperação de hélio.

Postos de bombagem e aparelhagem de medida para ultra vácuo.

Simuladores espaciais.

Instalações para física dos plasmas.

Válvulas e acessórios de tubagem metálicos para desgasificação a altas temperaturas.

ENERGIA NUCLEAR

Instalações de preparação, alimentação e regulação de combustíveis para reactores, sistemas de eliminação de materiais radioactivos, aceleradores de partículas, caixas de luvas, manipuladores, câmaras de radiações, câmaras de hidrogénio líquido (ou outros produtos) para estudo de partículas, recipientes e aparelhagem em ligas de Zircónio e outros materiais.

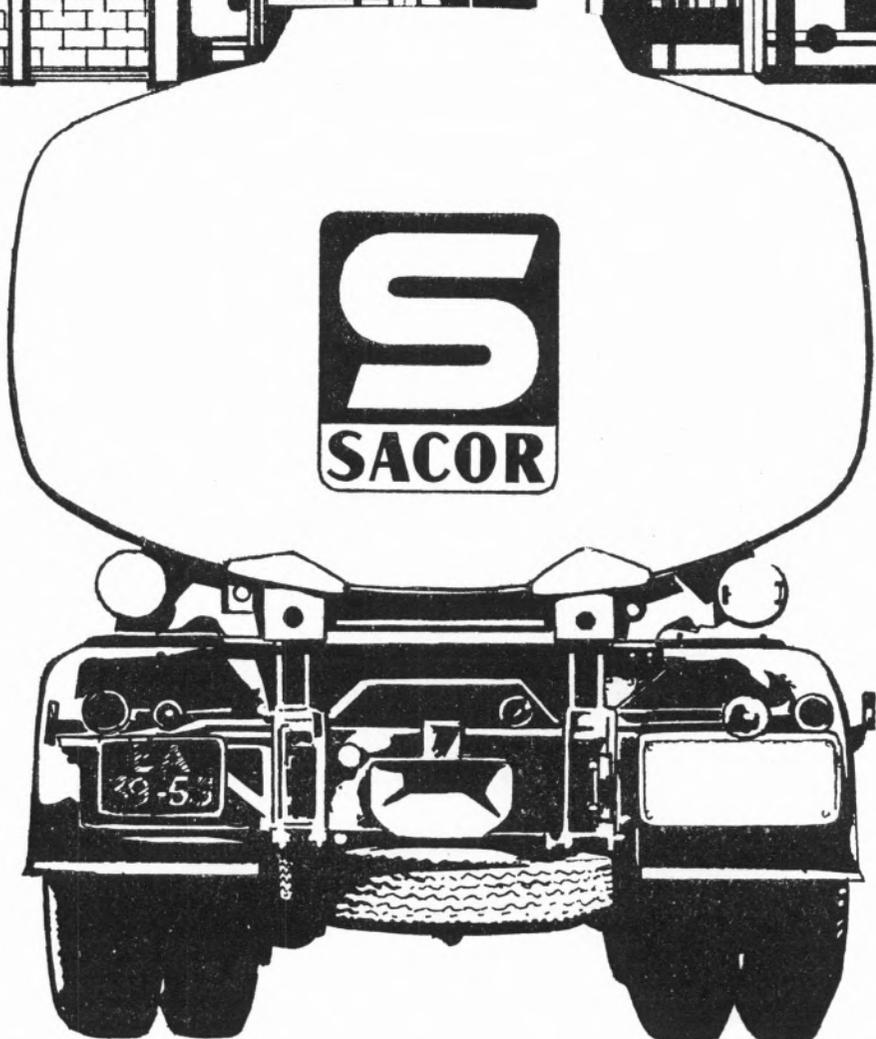
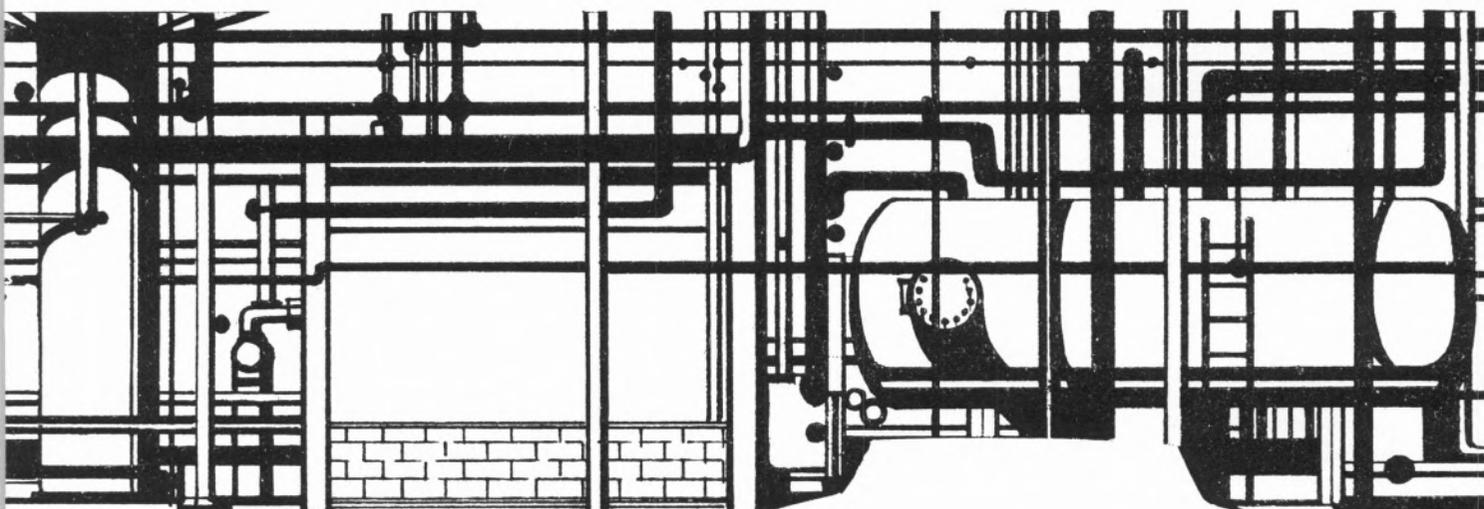
Projectos de Institutos ou Departamentos de Investigação.

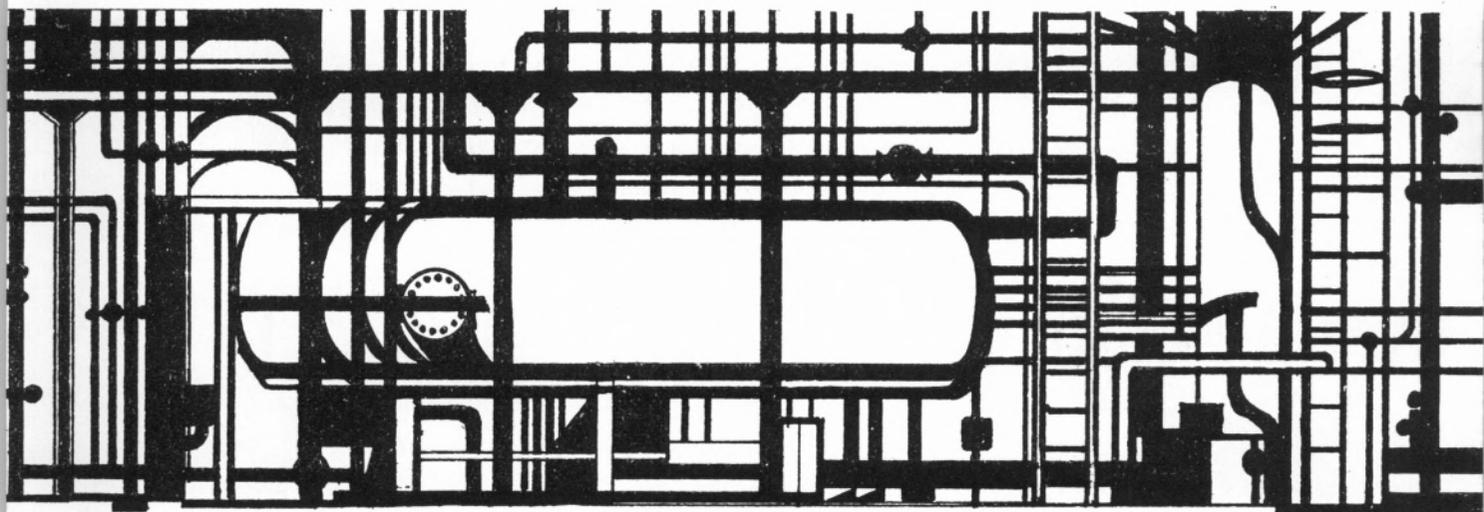
ROSSIO, 3, 3.^o

L I S B O A - 2

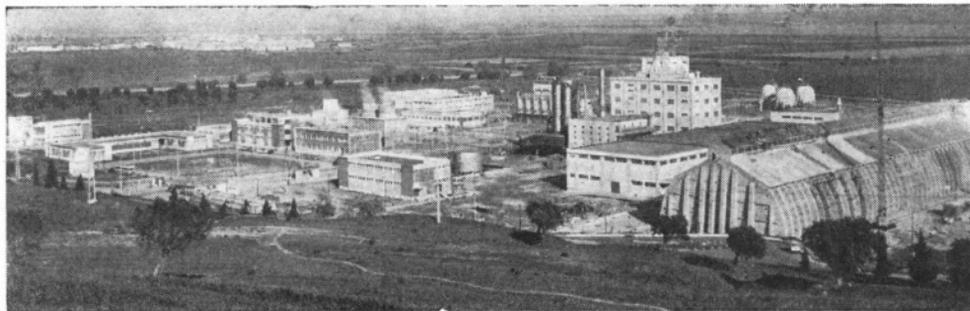
SOCIEDADE ZICKERMANN

S. A. R. L.





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



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

Rua dos Navegantes, n.º 53-2.º — LISBOA

Em apenas cinco anos de actividade industrial

NITRATOS DE PORTUGAL

únicos produtores de **NITROLUSAL**, **NITRAPOR** e **NITRATO DE CÁLCIO** produziram mais de 700 000 toneladas destes magníficos adubos de valor superior a 1 100 000 contos e fizeram em exportações cerca de 230 000 contos de divisas com as quais ajudaram a defender o Ultramar.

NÃO POUPE NOS ADUBOS!

Os adubos dos **NNNN** são, sem dúvida,

os adubos das boas colheitas.

PREFIRA-OS

Elegância e distinção

ATKINSONS

OF LONDON



ÁGUAS DE COLÓNIA

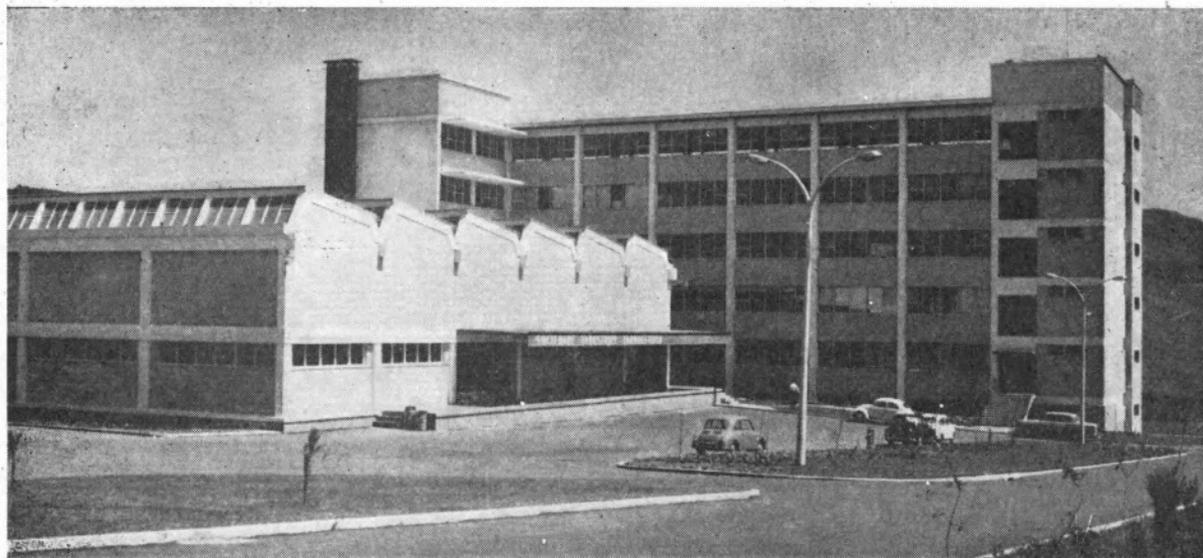


GOLD MEDAL
ENGLISH LAVENDER
MIRAGE

SOCIEDADE INDUSTRIAL FARMACÊUTICA, S. A. R. L.

Travessa da Espera, 3
Telef. 3 35 51 (10 linhas)
Lisboa

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

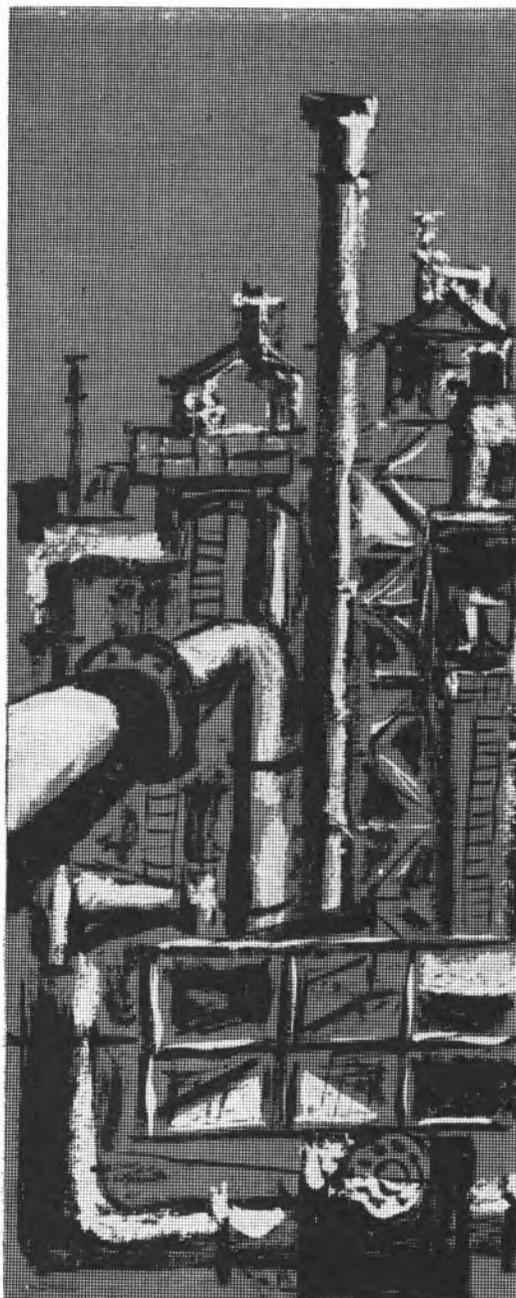
**Quase 2 secutos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**
Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

SUCURSAIS: **PORTO** — Rua de Santa Catarina, 589
UISEU — Rua Formosa, 111
TORRES NOVAS — R. Nova de Dentro, 17
COIMBRA — R. Ferreira Borges, 5, 2.º
C. DA RAINHA — R. Duarte Pacheco, 11
C. BRANCO — Av. Marechal Carmona
ÉVORA — Rua dos Infantes, 32-A, 1.º
FARO — Largo dos Mercados
RÉGUA — Largo dos Aviadores

AGÊNCIAS: **MADEIRA**
AÇORES
S. TOMÉ E PRÍNCIPE
GUINÉ
CABO VERDE
ANGOLA
MOÇAMBIQUE
MACAU

ácido sulfúrico

- ★ nos processos de decapagem química, a quente, de metais;
- ★ na preparação de electrólito para acumuladores e baterias de chumbo;
- ★ na preparação de gases industriais, como ácido sulfúrico, ácido cianídrico, hidrogénio e anidrido carbónico;
- ★ na refinação de petróleos e seus derivados;
- ★ na activação da incisão dos pinheiros, na indústria da resinagem;
- ★ na reactivação de carvões animais usados como descorantes em diversas indústrias;
- ★ na hidrólise da madeira para produção de açúcares e álcool etílico;
- ★ na preparação da caseína a partir do leite desnatado;
- ★ no desdobramento do xantato de celulose, na preparação da fibra de rayon viscoso;
- ★ nos processos de carbonização, tinturaria, mercerização e protecção, nas indústrias têxteis;
- ★ na preparação da mistura sulfonítrica, para fabrico de nitroglicerina, T. N. T. e nitrocelulose;
- ★ nas operações de curtimentos, nas indústrias do cabedal;
- ★ na fabricação de bióxido de cloro para o branqueamento das pastas de papel;
- ★ no controle do pH dos banhos de preparação das leveduras;
- ★ no tratamento de alguns minérios;
- ★ na fabricação de adubos: superfosfatos, sulfato de amónio, etc.;
- ★ na fabricação de numerosos produtos químicos.



BP

FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas



UTILIZAMOS

meios de
entrega
eficientes;
embalagens
apropriadas,
satisfazendo
ensaios de controle

OFERECEMOS

assistência técnica
para a realização
mais conveniente
da entrega,
armazenagem
e utilização
dos produtos

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

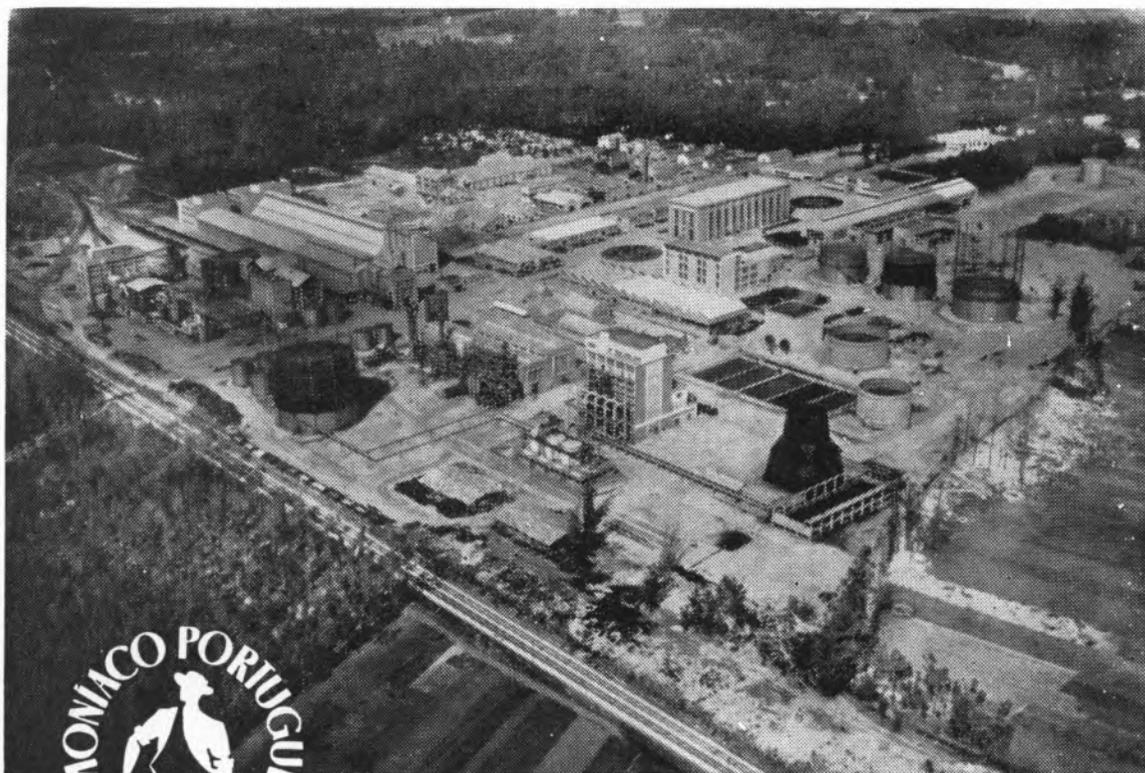
produtos

palbit

um sinónimo de alta qualidade

BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS

"AMONÍACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Aspecto geral das instalações de «Amoníaco Português», S.A.R.L. em Estarreja

Capital realizado	Esc. : 110 000 000\$00
Investimentos	Esc. : 550 000 000\$00
Capacidade anual de produção de sulfato de amónio	110-120 000 toneladas a 21 % N

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

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

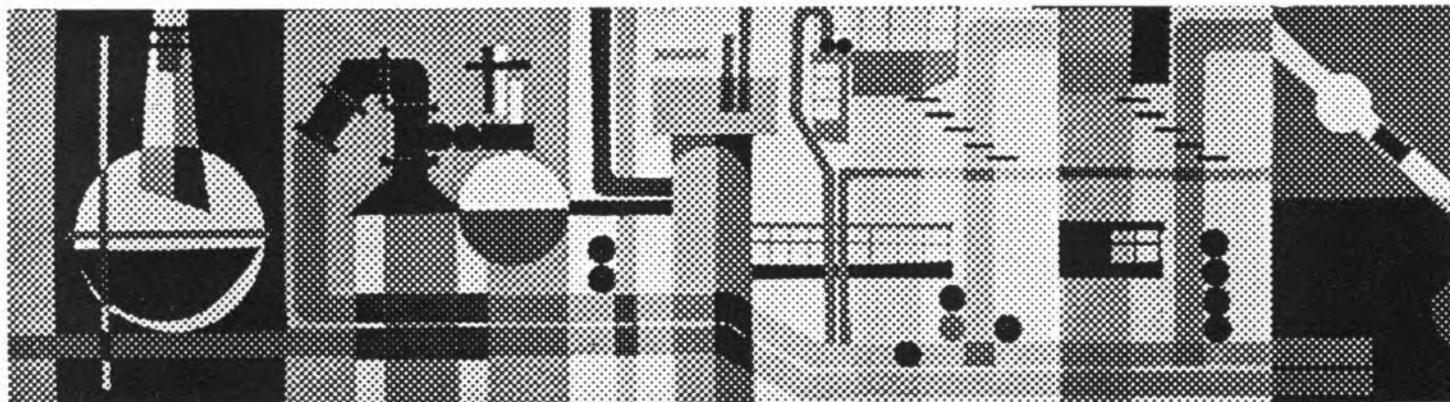
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DAS SUAS FÁBRICAS

- Ácido clorídrico, comercial, puro e «pro-análise»
- Bicarbonato de sódio, refinado e farmacêutico
- Carbonato de sódio, em pó
- Carbonato de sódio denso
- Clorato de sódio
- Cloreto de cal
- Cloro líquido
- Hipoclorito de sódio
- Soda cáustica em bloco, em palhetas e em lixívia
- Silicato de sódio, em pedra e em solução
- Tricloreto de etileno

SEDE E FÁBRICAS:
PÓVOA DE SANTA IRIA
TEL. 05 90 09

ADMINISTRAÇÃO E DIRECÇÃO COMERCIAL:
RUA FIALHO DE ALMEIDA, 3, 1.º — LISBOA
TEL. 53 51 31

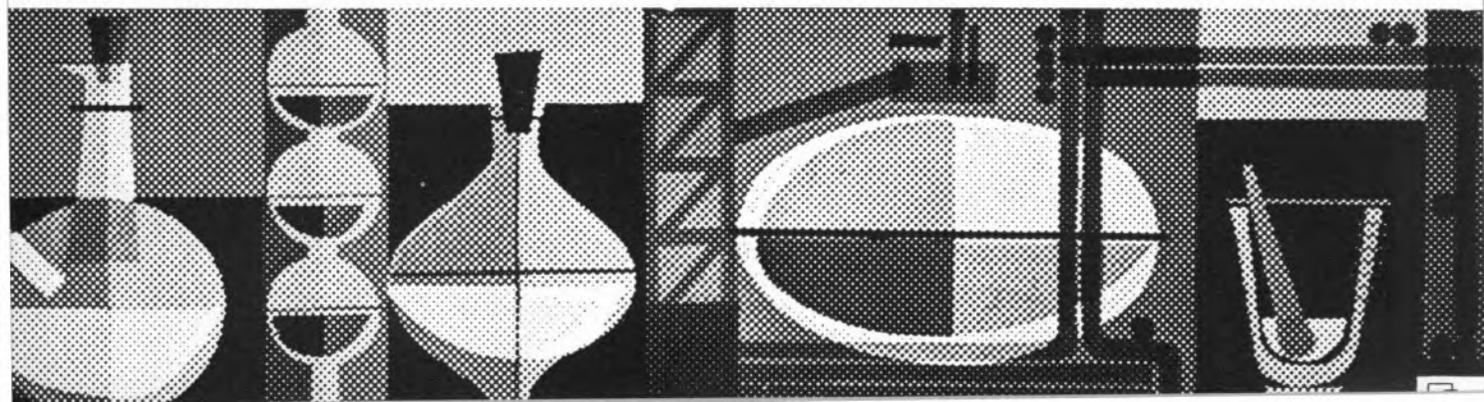


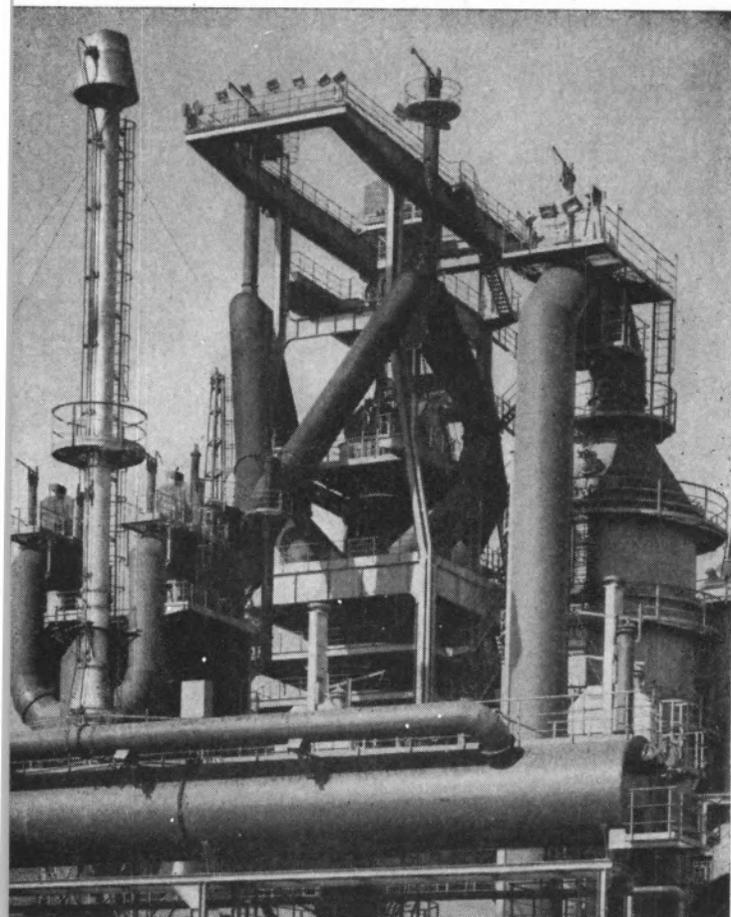


FABRICOS CIENTIFICAMENTE ESTUDADOS E CONTROLADOS

$$f(t) = \frac{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}{\int_0^{\pi} \sin^2 \omega t \, d\omega t}$$

$$y = K_3 \frac{dx}{dt} + K_2 x + K_1 \int x dt$$





aço português produtos siderúrgicos

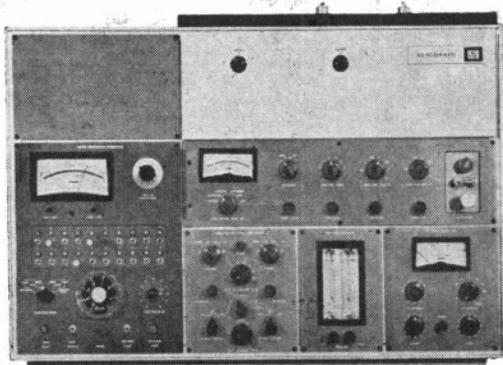




SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

NOVA
SÉRIE «MODÚLINE»



CROMATÓGRAFOS
DE FASE GASOSA

Representantes para Portugal
EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.A, L.DA

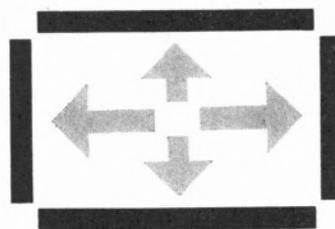
RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 — PORTO
TELEF. PPCA 20254/5/6

RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º — LISBOA
TELEF. 55 33 66 e 53 50 38

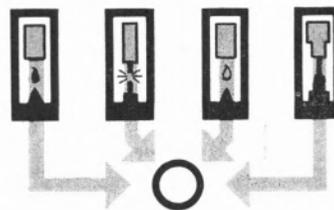
Peçam catálogos e literatura sobre
cromatografia em fase gasosa



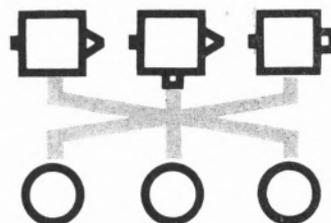
varian aerograph



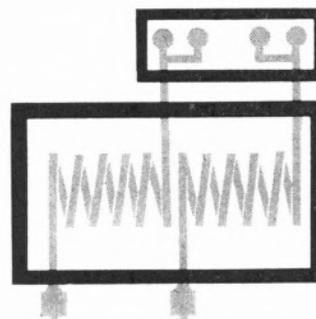
FORNO MAIOR



DETECTORES INTERMUTÁVEIS



3 INJECTORES INTERMUTÁVEIS

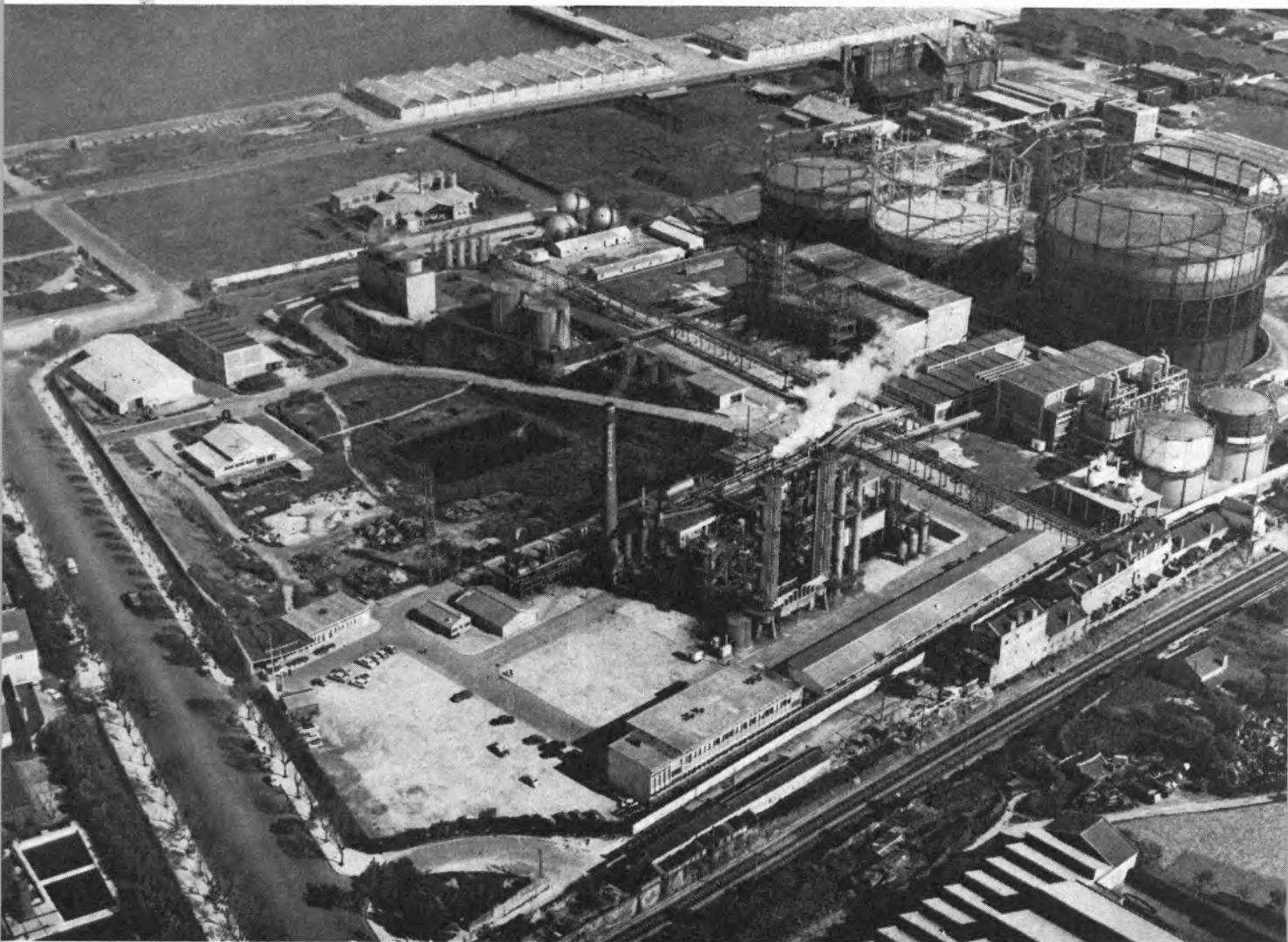


CANAL DUO-DUPLO

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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL SOCIAL 300 000 CONTOS



*Vista Aérea
Ao centro: Instalações
da Petroquímica.*

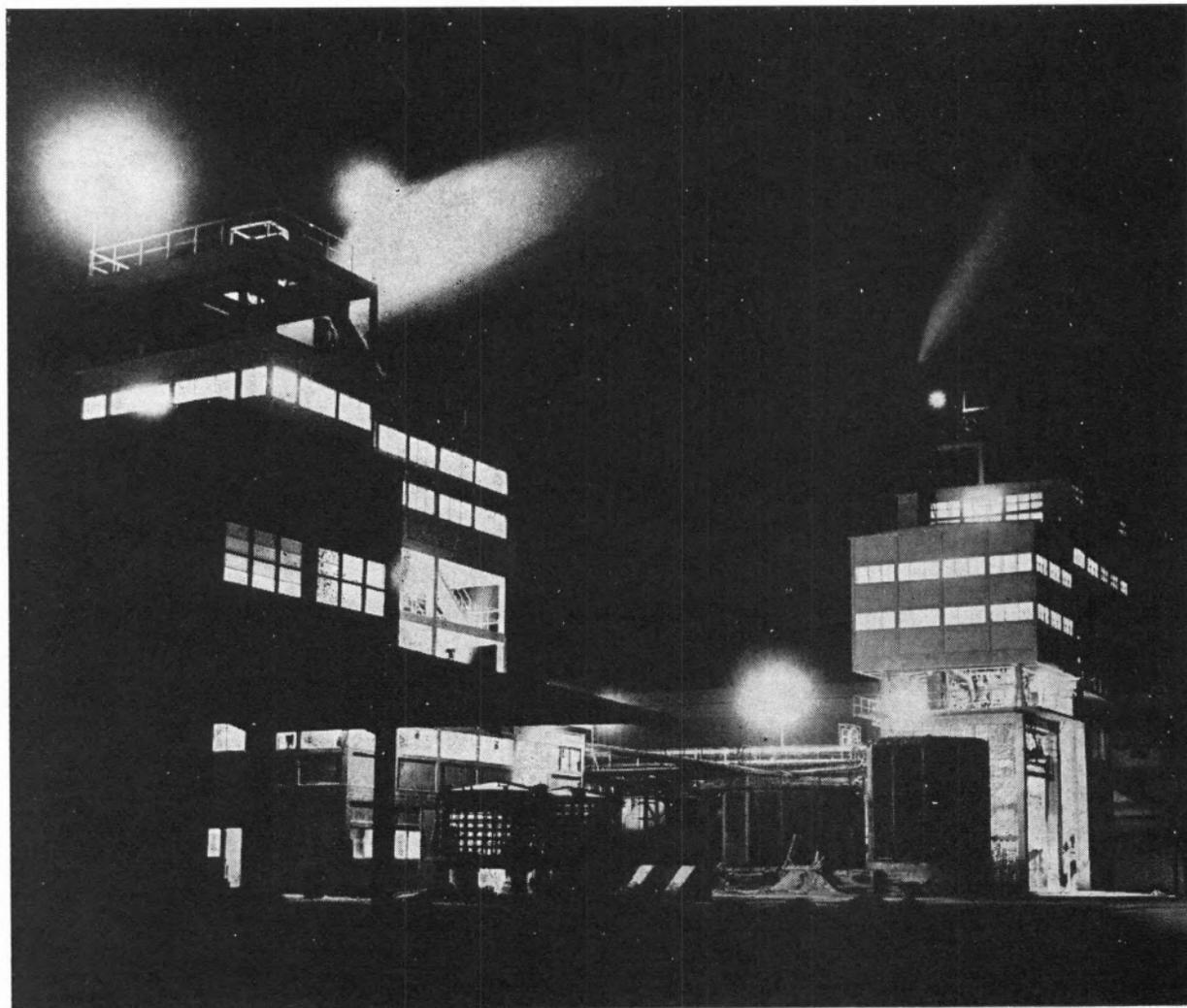
produções principais: AMONÍACO; POR VIA QUÍMICA, para fábricas de adubos azotados e GAS, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GÁS E ELECTRICIDADE.

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



"SAPEC..

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



DETERMINACIÓN DE TRAZAS DE VANADIO EN ARCILLAS ESPAÑOLAS

F. BURRIEL MARTÍ
C. ALVAREZ HERRERO
F. FERNÁNDEZ NORIEGA

Sección de Espectroanálisis
Departamento de Química Analítica
Consejo Superior de Investigaciones Científicas
Madrid

El método espectrofotométrico aplicado es el propuesto por Sandell, que consiste en la formación de un complejo soluble, de color amarillo fosfotungstatovanádico. Se precisa una doble extracción, acuosa y con oxina-cloroformo del contenido de vanadio en la muestra de arcilla disgregada con carbonato sódico. Se ha calculado el porcentaje de extracción, cuyo valor es 93,02. Para comprobar este método se ha aplicado la espectroquímica, adicionando sales alcalinas, en nuestro caso Na_2CO_3 , para excitar las líneas espectrales del vanadio, como propone Bertrand. La extracción de V es prácticamente cuantitativa, observando la ausencia de este elemento en los residuos.

En la presente comunicación se aplica la espectrofotometría y la espectroquímica a la determinación de trazas de vanadio en arcillas españolas para resolver un problema planteado en determinadas industrias de España de especial interés actual.

La primera referencia sobre la presencia del vanadio en arcillas pertenece a BEAUVALLET (1), quien le identificó en la eflorescencia amarillenta que presentaban algunos recipientes de cerámica cocidos a bajas temperaturas. Este fenómeno, vinculado no solamente al vanadio sino a otros elementos, deteriora considerablemente el material, por lo que interesa conocer *a priori* su presencia para poder evitar sus efectos (2).

Un estudio de la química, geoquímica y biogeoquímica del vanadio (3) demuestra que este elemento puede aparecer en las arcillas en 7 formas distintas, algunas de las cuales han sido mencionadas por AHRENS (4) y BOSAZZA (5): como fragmentos de minerales primarios no alterados; como constituyente de minerales de arcillas en los que el vanadio está sustituyendo al aluminio en la estructura cristalina de los mismos; como aniones vanadato adsorbidos por los minerales de la arcilla; como aniones vanadato adsorbidos por óxidos hidratados (6, 7); como sulfuros u óxidos coloidales; como vanadatos insolubles y finalmente como un constituyente de la materia orgánica.

En algunos casos los análisis de las sales que eflorescen en ladrillos muestran que contenidos elevados de vanadio se corresponden con contenidos altos de sulfuros, predominantemente en forma de sulfuros de hierro. Esta aparente asociación en arcillas y pizarras cerámicas (8, 9, 10) sugiere que la pirita y posiblemente otros sulfuros de hierro pueden contener una porción del vanadio encontrado en estos materiales. No obstante, la explicación más común de la presencia del vanadio en las arcillas está en considerarle un constituyente de minerales de la misma (11). La experiencia demuestra que el V^{3+} está sustituyendo al Al^{3+} en las redes cristalinas de los minerales de las arcillas, lo cual es posible dada su similitud de radios iónicos; este mismo comportamiento experimenta el vanadio frente a los iones Fe^{3+} y Ti^{4+} , elementos frecuentes en las arcillas (12).

2 — PARTE EXPERIMENTAL A

Revisada la bibliografía referente a la determinación espectrofotométrica del vanadio, se ha podido observar que predominan dos modalidades de trabajo según esta técnica:

2.1 — Son frecuentes los métodos que extraen el vanadio con un reactivo orgánico que forma un complejo coloreado con el mismo. Entre los que lo hacen cuantitativamente figuran la solución clorofórmica de cuprón (16), el cupferrón (17, 18, 19), N-benzoil-N-fenilhidroxilamina (20, 21, 22, 23, 24, 25), 1-(2-piridilazo)-2-naftol (PAN) (26, 27), ditizona (28, 29, 30, 31), dietilditicarbamato (32, 33), 8-hidroxiquinoleína (34), acetilacetona (35).

2.2 — También son interesantes los métodos que mediante un proceso redox originan compuestos coloreados, bien del vanadio o del reactivo empleado. Entre éstos se puede citar la acción del peróxido de hidrógeno en medio sulfúrico que da una sal de vanadio coloreada (36, 37), el 3-3 dimetilnaftidina da una coloración azul violeta por acción del V^{5+} por originarse la p-q inoidaldiamina (38, 39, 40).

Considerando que la concentración de vanadio en arcillas oscila entre 40 y 200 p. p. m. (3, 41), es por lo que se preparan patrones espectrofotométricos de las siguientes concentraciones:

Patrón A: 200 p. p. m. de vanadio. — Pesar 357,1 mg de V_2O_5 y llevar a 1000 ml con agua destilada.

Patrón B: 20 p. p. m. de vanadio. — Tomar 25 ml. de patrón A y llevar a 250 ml con agua destilada.

Patrón I: 6 p. p. m. de vanadio. — Tomar 75 ml de patrón B y llevar a 250 ml con agua destilada.

Patrón II: 5 p. p. m. de vanadio. — Tomar 25 ml de patrón B y llevar a 100 ml con agua destilada.

Patrón III: 4 p. p. m. de vanadio. — Tomar 50 ml de patrón B y llevar a 250 ml con agua destilada.

Patrón IV: 3 p. p. m. de vanadio. — Tomar 15 ml de patrón B y llevar a 100 ml con agua destilada.

Patrón V: 2 p. p. m. de vanadio. — Tomar 25 ml de patrón B y llevar a 250 ml con agua destilada.

Patrón VI: 0,8 p. p. m. de vanadio. — Tomar 10 ml de patrón B y llevar a 250 ml con agua destilada.

La correspondencia de estas concentraciones de vanadio en solución (patrones I-VI), con vanadio en sólido, son respectivamente las siguientes: 300, 250, 200, 150, 100 y 40 p. p. m. de vanadio.

El método aplicado a nuestro problema particular es el propuesto por Sandell (42) para la determinación de vanadio en rccas. Se basa en la formación del complejo soluble, de color amarillo, fosfowolframato vanádico.

Las muestras de arcilla, 0,5000 g, se disgregan con carbonato sódico, en crisol de platino, extrayendo los solubles con agua destilada y a ebullición. De este modo se consigue separar el vanadio de los componentes insolubles en agua de las arcillas (comprobación espectroquímica)—tabla I. Un segundo proceso de

Tabla I

ANÁLISIS ESPECTROQUÍMICO DE LOS RESIDUOS OBTENIDOS EN LA EXTRACCIÓN ACUOSA DEL VANADIO

Muestras	Elementos macroconstituyentes	Elementos microconstituyentes	Elementos traza
Valencia	Ca, Al, Fe, Na, Mg, Si		Mn
Vizcaya	Ca, Al, Fe, Na, Mg, Si, Mn		Cr, Ba
Toledo	Mg, Al, Na, Fe, Si	Ca	Mn
Vizcaya	Ca, Al, Fe, Na, Mg, Si	Sr	Mn
León	Al, Fe, Na, Mg, Si	Ca	Mn, Cr
Marruecos	Na, Si, Ca, Al	Fe, Mg	Co

extracción con oxina sobre la extracción acuosa nos permite separar el vanadio de todos aquellos elementos que pueden interferir. El pH de esta solución se ajusta con H_2SO_4 4N, a 4,8-4,2 (viraje del naranja de metilo). La oxina se prepara en una concentración del 2,5% en ácido acético al 1:8.

El oxinato de vanadio formado se extrae con cloroformo, en volúmenes de 3 ml, agitando durante 1 min. Se repite la extracción con oxina y cloroformo hasta que el extracto clorofórmico sólo presente un débil color amarillo debido al reactivo.

El oxinato de vanadio se calcina y funde con carbonato sódico en crisol de platino, tratando la masa obtenida con agua destilada hasta su total disolución. El volumen se lleva a 25 ml, añadiendo 2 ml de H_2SO_4 4N, 1 ml de H_3PO_4 1:2 y 0,5 ml de sol. de wolframato sódico (disolver 16,5 g de $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ y llevar a 100 ml con H_2O).

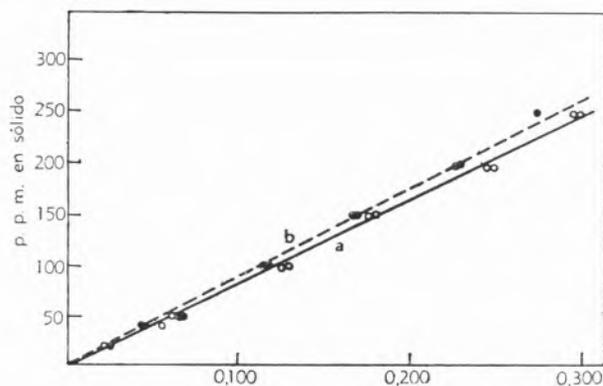


Fig. 1 — Gráfica del fotocolorímetro
a — con extracción
b — sin extracción

Se mide la absorbancia del complejo formado, en el colorímetro ELKO II, empleando un filtro azul E-42-S. Los patrones espectrofotométricos se someten al mismo tratamiento, a excepción de la disgregación previa. La curva de trabajo (a) obtenida con los datos espectrofotométricos correspondientes a los patrones empleados, figura a continuación. Simultáneamente se ha obtenido otra curva (b) de trabajo correspondiente a los mismos patrones, pero esta vez sin someterles a la extracción con oxina. La finalidad de esto es conocer el porcentaje de extracción; en nuestro caso este valor es de 93,02 %.

En la tabla II aparecen los valores correspondientes a las lecturas de absorbancia, las p. p. m. de vanadio

Tabla II

Arcilla	Lecturas del ELKO II		V en solución (p. p. m.)		V en sólido (p. p. m.)	
Valencia	0,114	0,117	1,90	1,94	95	97
Vizcaya	0,123	0,126	2,17	2,23	109	112
Toledo	0,146	0,148	2,60	2,64	130	132
Vizcaya	0,062	0,072	1,18	1,27	60	64
León	0,190	0,196	3,38	3,83	170	192
Marruecos	0,158	0,160	2,83	2,85	140	143

en solución preparada para espectrofotometría y las p. p. m. del contenido de este elemento en las arcillas.

3 — PARTE EXPERIMENTAL B

Para comprobar el método espectrofotométrico se ha aplicado la espectrografía a la determinación del contenido de vanadio en estas mismas muestras de arcilla.

Teniendo en cuenta que el vanadio es un elemento traza en este tipo de materiales y que por tanto sus concentraciones están a veces por debajo de la sensibilidad del espectrógrafo para este elemento, se ha aplicado el método propuesto por Bertrand (43), que consiste en la adición de sales alcalinas, en nuestro caso carbonato sódico, consiguiendo la excitación de las líneas espectrales correspondientes al vanadio.

Para mejorar aún más las condiciones de trabajo, se procede como sigue:

Un peso conocido de la arcilla (1,0000 g) es disgregado por fusión alcalina con carbonato sódico en crisol de platino; la masa disgregada se trata por agua hirviendo para extraer los solubles. De la solución obtenida se extrae el vanadio con oxina como en el caso de la espectrofotometría. Al extracto clorofórmico de oxinato de vanadio se le adiciona una cantidad conocida de carbonato sódico anhidro (250 mg), se evapora el cloroformo y se funde la muestra, obteniendo así el vanadio en forma de vanadato sódico en un exceso de carbonato sódico. El conjunto se homogeniza adecuadamente en un mortero de ágata quedando así preparado para su análisis espectroquímico.

Los patrones espectrales se preparan a partir de 50 ml de cada una de las soluciones empleadas en espectrofotometría del I al VI. Este volumen se trata del mismo modo que las muestras de arcilla, a partir de la extracción con oxina. El extracto finalmente obtenido se lleva al espectrógrafo.

Las concentraciones del vanadio correspondiente a los patrones espectrales son las siguientes: 300, 250, 200, 150, 100 y 40 p. p. m.

Después de numerosos ensayos experimentales se ha llegado a las siguientes condiciones de trabajo:

Se trabaja con espectrógrafo de la casa HILGER, modelo E-478, de gran dispersión, con montaje LITTROW.

El sistema dispersor empleado es de cuarzo; la rendija es de 1 mm de longitud y 15 micras de anchura, permitiendo movimientos de hasta 0,005 mm.

Los electrodos empleados son de grafito de la firma MORGANITE, tipo SG 732-L; el cátodo de 3 mm de diámetro, perforado hasta 4 mm con una broca de 1,5 mm, el ánodo de 3 mm de diámetro, y al extremo que va a estar en contacto con el cátodo se le ha dado forma cónica adecuada para facilitar el salto del arco eléctrico entre ambos electrodos.

Las líneas últimas más importantes de vanadio, en nuestras condiciones de trabajo, son: 3.183,42 Å, 3.183,96 Å y 3.185,40 Å (44). Próximas a estas líneas están las de los elementos: Al 3.092,84 Å, Mg 3.093,00 Å, Fe 3.099,97 Å, Ni 3.105,47 Å, Ca 3.181,28 Å y Cu 3.093,99 Å, 3.108,60 Å y 3.126,11 Å. La posible interferencia del cobre justifica el que no sea empleado como electrodo soporte. Otra dificultad para su empleo es el elevado amperaje a que es sometida la muestra para conseguir la excitación del vanadio. Si bien el Al, Mg y Ca son elementos existentes en las muestras en estudio, la gran dispersión del espectrógrafo empleado impide su posible interferencia de posición.

Existen otras líneas de vanadio bastante intensas, que son las siguientes: 4.341,02 Å, 4.379,24 Å, 4.384,73 Å, 4.389,99 Å y 4.395,24 Å (44), que no pueden estudiarse empleando electrodos de grafito por corresponder su posición a la ocupada por las bandas de cianógeno.

En definitiva la línea de vanadio elegida, en nuestras condiciones de trabajo, es la 3.185,40 Å, estando comprendida la zona espectral registrada entre 2.700 Å y 4.500 Å.

Se ha seleccionado el arco de corriente continua, pues, aunque proporciona, como es sabido, menor precisión en las valoraciones espectroquímicas que la chispa eléctrica, sin embargo, ofrece mayor sensibilidad.

No contando con antecedentes bibliográficos sobre el problema referente al tiempo de exposición en intensidad de corriente que debe aplicarse a este tipo de muestras para valorar el vanadio en las mejores condiciones, se han realizado en esta Sección numerosas experiencias, llegando a la conclusión de que el tiempo de exposición para la total excitación del vanadio es de sesenta segundos, empleando una intensidad de corriente de 10 amperios y un potencial de 180 voltios en la red, que es de 30 a 35 entre electrodos.

En el microfotómetro de la casa HILGER H-451 se miden las desviaciones galvanométricas de la línea espectral elegida, aplicando al ennegrecimiento la

modificación de Seidel. Por interpolación en dicha gráfica de la expresión $\frac{50 - da}{da}$ (da = desviación gal-

vanométrica de la línea de análisis), se hallan las concentraciones correspondientes al contenido en vanadio. Cada punto de la curva de trabajo para el análisis de vanadio por vía espectroquímica es el valor medio de seis registros. Las muestras se han repetido por quintuplicado.

En la tabla III figuran las concentraciones de vanadio de cada muestra, expresadas en p. p. m.

Tabla III

Arcilla	$\log \frac{50 - da}{da}$	V en sólido (p. p. m.)
Valencia	0,543	112
Vizcaya	0,549	113
Toledo	0,604	141
Vizcaya	0,306	50
León	0,735	213
Marruecos	0,610	144,5

Obsérvese que son del mismo orden que las correspondientes obtenidas por espectrofotometría, con lo que queda comprobado satisfactoriamente el método (tabla IV).

Tabla IV

Arcilla	p. p. m. de vanadio		
	(Espectrofotometría)	(Espectrografía)	
Valencia	95	97	112
Vizcaya	109	112	113
Toledo	130	132	141
Vizcaya	60	64	50
León	170	192	213
Marruecos	140	143	144,5

4 — CONCLUSIONES

1.º — Se aplica el método espectrofotométrico propuesto por Sandell para la determinación de vanadio en rocas, a la valoración de este mismo elemento a arcillas.

- 2.º — El método anterior se comprueba satisfactoriamente por vía espectroquímica, si bien el método espectrofotométrico es más preciso.
- 3.º — Se propone igualmente un método espectroquímico para la determinación de vanadio en arcillas, trabajando con el espectrógrafo HILGER E-478 de gran dispersión, con óptica de cuarzo, electrodos de grafito, tiempo de exposición de 60 segundos, 10 amperios y 180 voltios y excitación por arco de corriente continua. Se trabaja con la línea de vanadio 3.185,40.

BIBLIOGRAFIA

1. Beauvallet, P., *Comp. Rend.* **49**, 301-302 (1859).
2. Verduch, A. G., «Informe presentado a la VI Semana de Estudios Cerámicos», Fac. de Ciencias, Valencia, 1964.
3. Hammer, A. J., *Ceram. Age.*, *Parte I*, **65**, 4, 47-50 (1955).
Parte II, **65**, 5, 7-10 (1955).
Parte III, **65**, 6, 19-20 (1955).
Parte IV, **66**, 2, 16-17 (1955).
Parte V, **66**, 3, 18-19 (1955).
Parte VI, **66**, 4, 28-29 (1955).
Parte VII y VIII, **66**, 5, 24-27 (1955).
4. Ahrens, L. H., *S. African J. Sci.*, **41**, 152-160 (1945).
5. Bosazza, V. L., «The Petrography and Petrology of South African Clays», Lund Humphries and Co. Ltd., London, 1946, p. 312.
6. Burriel Martí, F. y Caldas, E. F., *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quim.* **46** B, 37-46 (1950).
Burriel Martí, F. y Caldas, E. F., *Anales Real Soc. Españ. Fis. Quim.* **48** B, 59-68 (1952).
7. Ivekovic, H., Tezak, S. y Mavin, T., *Radovi Jugoslav. Akad. Znanosti Umjetnosti*, **296**, 161-168 (1953).
8. Hewett, D. F., *Trans. Am. Inst. Mining. Eng.*, **40**, 274-299 (1910).
9. Plaza, W. A. S., *Actas y Trabajos III Cong. Peruano Quím.*, Lima, **2**, 778-780 (1949).
10. Pallister, H. D. y Theoenen, J. R., *Alabama U. S. Bur. Mines, Report of Investigations*, **4366**, 84 (1948).
11. Rankama, K. y Sahama, Th. G., «Geochemistry», Univ. Chicago Press, Chicago III, 1950, p. 597.
12. Higazy, R. A., *Trans. Edinburgh Geol. Soc.*, **15**, 150-186 (1952).
13. Milner, O. L., Glass, J. R., Kirchner, J. P. y Yurick, A. N., *Anal. Chem.* **24**, 1728-1732 (1952).
14. Janssen, H. J. J., «Dutch. Pat. 43508», 1938.
15. Jones, M. C. K. y Hardy, R. L. *Ind. Eng. Chem.*, **44**, 2615-2619 (1952).
16. Hoenes, H. J. y Stone, K. G., *Talanta*, **4**, 250 (1960).
17. Bertrand, D., *Bull. Soc. Chim. France*, **9**, 121 (1942).
Stary, J. y Smizánská, J., *Anal. Chim. Acta*, **29**, 546 (1963).
18. Willard, H. H., Martin, E. L. y Feltham, R., *Anal. Chem.*, **25**, 1863 (1953).
19. Kemp, D. M. y Smales, A. A., *Anal. Chim. Acta*, **23**, 397 (1960).
20. Dyrssen, D., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 353 (1956).
21. Alimarin, I. P., Sudakov, F. P. y Golovkin, B. G., *Usp. Khim.*, **31**, 989 (1962).
22. Ryan, D. E., *Analyst*, **85**, 569 (1960).
23. Priyadarshini, U. y Tandon, S. G., *Chem. Ind. (London)*, 931 (1960).
24. Priyadarshini, U. y Tandon, S. G., *Anal. Chem.*, **33**, 435 (1961).
25. Ryan, D. E., *Analyst*, **85**, 569 (1960).
26. Wakamatsu, S., *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)*, **9**, 289 (1960).
27. Staten, F. W. y Huffman, E. W. D., *Anal. Chem.*, **31**, 2003 (1959).
28. Bloch, J. M. y Lazare, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 1148 (1960).
29. Fischer, H., *Anglow Chem.*, **47**, 685 (1936).
Fischer, H., *Anglow Chem.*, **50**, 919 (1937).
30. Freiser, H., *Chemist Analyst*, **50**, 194 (1961).
31. Bloch, J. M. y Lazare, J., *Bull. Soc. Chim. France*, 1148 (1960).
32. Bode, H., *Z. Anal. Chem.*, **143**, 182 (1954).
Bode, H., *Z. Anal. Chem.*, **144**, 165 (1955).
33. Jones, G. B., *Anal. Chim. Acta*, **17**, 254 (1957).
34. Stary, J., *Anal. Chim. Acta*, **28**, 132 (1963).
35. McKaveney, J. P. y Freiser, H., *Anal. Chem.*, **30**, 256 (1958).
36. Feigl, F., *Rec. Trav. Chim.*, **58**, 471 (1939).
37. Knorre, G. v., *Z. Anal. Chem.*, **47**, 37 (1908).
38. Belcher, R., Nutten, A. J. y Stephen, W. I., *Analyst*, **76**, 904 (1951).
39. Belcher, R. y Nutten, A. J., *J. Chem. Soc.*, **154**, 547 (1951).
40. Muñoz Taboadela, M. y Ramirez Muñoz, J., *Anales Edafol. Fisiol. Vegetal (Madrid)*, **12**, 231-241 (1953).
42. Sandell, E. B., «Colorimetric Determination of Traces of Metals», Interscience Publishers Inc., New York, 1944, p. 440.
43. Bertrand, D., *Memoires Soc. Chim.*, 5^e Ser., **9**, 121-135 (1942).
44. Kayser, H. y Ritschl, R., «Tabelle der Hauptlinien der Linienpektren aller Element», Berlin, 1939.

ABSTRACT

The spectrophotometric method proposed by Sandell is used, which consists in the formation of a soluble yellow complex, phosphotungstatevanadium. A double extraction, aqueous and with oxine-chloroform vanadium, is necessary for the clay sample fused with sodium carbonate. The percentage of recovery is 93.02. A spectrochemical technique is used to confirm this method, adding alkaline salts (Na_2CO_3 for this case) to excite the spectral lines of vanadium, as proposed by Bertrand. Results are very similar, vanadium extraction being practically quantitative. This element was not detected in the residue.

POTENCIAIS DOS ELÉCTRODOS Ag/Zn^{2+}

M. LUSA BARREIRA
F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Núcleo de Química-Física
Faculdade de Ciências — Lisboa

Estudou-se a d. d. p. estabelecida entre a prata e soluções de sulfato de zinco de diferentes concentrações. O sistema apresentou um comportamento inicial erróneo, com grande instabilidade, a qual vai diminuindo com o tempo. Ao fim de cerca de trinta dias podem efectuar-se medidas com apreciável grau de reprodutibilidade, acentuando-se cada vez mais a tendência para o estabelecimento de um estado de equilíbrio. A variação da d. d. p. de equilíbrio em função da actividade do zinco na solução segue uma lei linear, com um coeficiente angular que leva a concluir que os eléctrodos se comportam como Ag/Ag^+ apesar de a concentração do zinco na solução ser muito mais elevada que a de prata.

Entre os eléctrodos metálicos e as soluções iónicas com que contactam estabelecem-se diferenças de potencial (d. d. p.) que têm sido largamente estudadas do ponto de vista experimental no caso de sistemas constituídos por um metal e uma solução que contém os seus próprios iões. Por outro lado, é prática corrente em electroquímica fazer determinações de f. e. m. em células com transferência onde existe mais que uma espécie de catiões na solução, admitindo-se, no entanto, que cada um dos eléctrodos actua com cada uma das espécies. É o caso de sistemas correntes em que intervém o eléctrodo Ag/AgCl .

O tratamento termodinâmico, geralmente aceite, das células electroquímicas conduz a expressões usadas com generalidade na interpretação quantitativa dos fenómenos que ocorrem e na dedução de muitas quantidades, entre as quais figuram, por exemplo, os números de transporte, os coeficientes de actividade e, mais largamente, os potenciais normais, de cujos valores se deduzem uma série de importantes conclusões de carácter químico.

O problema tem assim sido tratado em termos que conduzem à sua compreensão fenomenológica e a uma interpretação termodinâmica correcta. Há, por outro lado, uma falta apreciável de dados interpretativos no sentido do conhecimento efectivo dos fenómenos que têm lugar na superfície dos eléctrodos metálicos e que figuram como base fundamental do aparecimento da d. d. p.

Esta circunstância aparece como particularmente clara se verificarmos que não há qualquer razão formal *a priori* para desprezarmos a hipótese que tal d. d. p. se possa estabelecer entre um metal e uma solução que contenha iões diferentes dos seus. Podemos admitir que esta heterogeneidade entre o metal e os iões da solução (formas que não são conjugadas do ponto de vista de oxi-redução) conduza a um sistema que não se mantenha em equilíbrio estático permanente, podendo a d. d. p. evoluir com o tempo por ter lugar uma alteração progressiva da interface metal-solução, alteração essa que por via da difusão se pode estender a toda a solução e progredir, embora mais lentamente, para o interior do metal.

PALÁCIOS (1) admitiu que a d. d. p. entre os metais e as soluções iónicas tinha a sua origem na adsorção superficial dos iões e, partindo desta hipótese, elaborou um tratamento quantitativo, com base termo-

dinâmica, que tinha como resultado final uma expressão onde se encontram relacionadas a d. d. p. dos eléctrodos com as actividades iónicas da solução. Essa expressão, que se reduz à de Nernst em casos particulares, contém mais parâmetros que cobrem uma maior generalidade de condições e especialmente incluem o que se chamou o poder adsorvente do metal para cada espécie iónica. No caso dos eléctrodos metálicos em contacto com os próprios iões, esta quantidade pode ser incorporada no valor do potencial normal.

Palácios admitiu que a natureza própria do metal dos iões iria influenciar fortemente este poder adsorvente.

A troca iónica entre metais e os seus próprios iões em solução tem sido largamente estudada e analisada cineticamente, especialmente no caso da prata, metal que se mostra particularmente favorável para este tipo de estudos. Palácios admitiu que a adsorção de iões pelos metais, em que fundamentava a origem da d. d. p., podia ser seguida de troca, quaisquer que fossem o metal e os iões da solução. Este fenómeno, quando tem lugar entre um metal e iões diferentes, provoca, como é evidente, uma alteração progressiva quer da solução quer das camadas superficiais do metal. Foi demonstrado (2, 3) que a troca tem lugar mesmo no caso em que a solução contém iões diferentes dos do metal. Verifica-se ainda uma penetração, para o interior, dos iões depositados sobre o metal, à temperatura ambiente, quer sejam iguais ou diferentes (2, 3, 4). Relacionando a facilidade de troca e a velocidade de penetração com a natureza dos metais e dos iões envolvidos no processo, é possível verificar que a habilidade de realização de troca e difusão dependem das analogias entre as redes cristalinas dos metais que constituem a fase sólida e que correspondem aos iões da solução. Como consequência, a troca entre metais e os próprios iões é a mais favorecida.

Estes fenómenos estão naturalmente relacionados com o estabelecimento da d. d. p. entre os metais e as soluções iónicas e é de prever que o comportamento seja algo distinto quando os iões que se encontram na solução são os do próprio metal ou outros. A energia de adsorção do metal para os seus próprios iões é diferente da que apresenta para as outras espécies. Um recobrimento parcial da superfície do metal por iões estranhos, como resultado da adsorção, pode estar na origem do funcionamento do eléctrodo, em

contacto com os iões da solução, quando estes sejam diferentes dos do metal de base. Este facto é confirmado pelos resultados obtidos por TOMASSI & SWIERSZCZEWSKA (5), que verificaram que os potenciais de eléctrodos de platina, em contacto com soluções de sais de prata, eram os mesmos que seriam obtidos com eléctrodos de Ag/Ag^+ com a mesma actividade. O mesmo comportamento foi registado, quando o ouro substituiu a platina. Para outros sistemas o comportamento é diferente, sendo essa diferença explicada em termos das analogias ou diferenças entre as redes cristalinas dos metais. Resultados em apoio desta hipótese foram também obtidos por KOLTHOFF & CHIN WANG (6), que observaram também os efeitos da presença ou ausência do ar. O sistema Pt/Cu^{2+} foi estudado pelos dois grupos de autores citados, sendo os resultados concordantes. Ambos verificaram que o comportamento só se aproxima do indicado para os sistemas Pt/Ag^+ e Au/Ag^+ , o que foi atribuído ao facto de a platina e o cobre cristalizarem na mesma forma, mas com parâmetros cristalinos bastante diferentes. Nos outros casos estudados, por estes mesmos autores, em que o metal do eléctrodo e o correspondente aos iões da solução cristalizam em formas muito diferentes, a reproduzibilidade da d. d. p. medidas não é tão boa e os resultados afastam-se nitidamente do comportamento atrás referido.

A prata e o zinco, que cristalizam em formas muito diferentes, foram por nós estudados anteriormente (2), do ponto de vista da troca iónica, tendo-se observado que ela, praticamente, não existe. Verifica-se a existência dum simples fenómeno superficial que não progride. Um tal sistema apresenta-se como um caso típico do ponto de vista desta discussão e por isso estudámos a d. d. p. apresentada pelo sistema Ag/Zn^{2+} .

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Em todas as determinações da d. d. p. do eléctrodo Ag/Zn^{2+} utilizámos como referência um eléctrodo de calomelanos com uma solução 0,10 N de cloreto de potássio. O eléctrodo encontra-se representado na fig. 1, no conjunto da célula.

Os primeiros ensaios foram feitos utilizando o eléctrodo de referência atrás indicado e como célula um

dispositivo muito simples, constituído por um vaso de vidro de 100 cm³ de capacidade. Na tampa de Perspex que o tapava existiam furos por onde entravam o eléctrodo de calomelanos, o eléctrodo de prata e os tubos para entrada e saída do azoto.

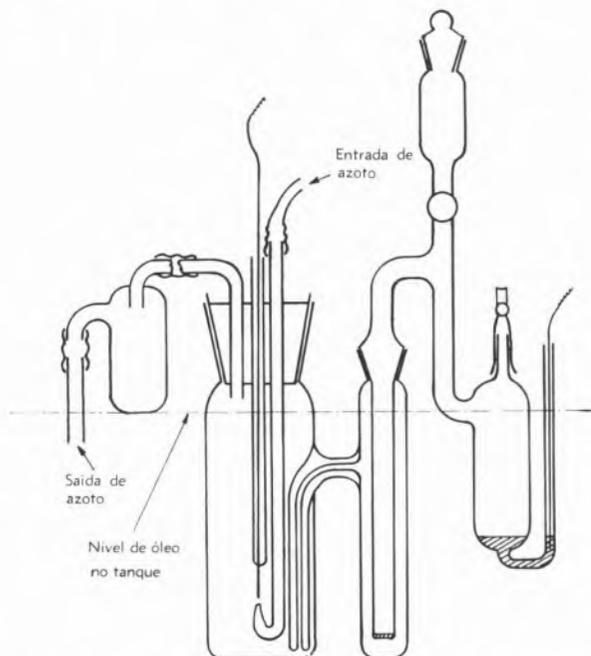


Fig. 1 — Esquema da célula com o eléctrodo de calomelanos montado.

Os resultados eram erróneos, o que foi atribuído à possível formação de cloreto de prata, visto não se terem tomado disposições especiais para evitar a difusão dos iões cloreto até junto da prata. Por essa razão se substituiu o recipiente cilíndrico simples pelo que está representado na fig. 1. O tubo lateral, com diâmetro pouco superior ao do eléctrodo de calomelanos, destina-se a dificultar a difusão.

As anomalias antes verificadas desapareceram assim. Apesar disso, o eléctrodo de calomelanos só era colocado em contacto enquanto se efectuavam as medidas da f.e.m. Empregou-se vidro Pyrex na construção de todas as peças, que foram previamente limpas com mistura cromo-sulfúrica e por fim passadas com vapor de água durante, pelo menos, 2 horas.

O tubo por onde entrou o azoto tem uma forma e colocação tais que o gás borbulha imediatamente por baixo da extremidade do eléctrodo metálico, provocando aí uma agitação que renova constantemente a zona de contacto do metal com a solução.

Para a preparação dos eléctrodos metálicos partimos de fio de prata pura com 1 mm de diâmetro. Nos arames utilizados para a preparação dos eléctrodos pesquisou-se o zinco por espectroscopia de emissão. Este elemento não se encontrou em quantidades detectáveis.

Na construção dos eléctrodos, o arame de prata era exteriormente revestido com um tubo de vidro capilar, ficando só livre o comprimento de 1 cm que contactava com a solução. A outra extremidade era soldada a um fio de cobre, para se estabelecerem os contactos eléctricos. A fixação do arame ao tubo de vidro era feita com «Araldite», polimerizada a frio, para evitar alterações estruturais na prata, como consequência de um aquecimento não controlado. Começamos, aliás, por utilizar um tipo de «Araldite» que tinha de ser fundido, tendo de abandonar posteriormente essa técnica, visto termos encontrado irreproduzibilidades entre os eléctrodos, que desapareceram logo que o metal deixou de ser aquecido.

A prata foi limpa com papel de esmeril muito fino, para eliminar a camada superficial oxidada. Seguiu-se uma limpeza com éter, para retirar os detritos deixados pelo papel de esmeril.

Para a preparação das soluções de sulfato de zinco partiu-se do sal *pro analysis*, que foi recristalizado duas vezes em água de condutibilidade. No sal assim purificado foi pesquisada a prata espectroscopicamente. Este elemento não foi detectado.

O sal foi finalmente seco em exsiccador à pressão atmosférica sobre ácido sulfúrico. Houve o cuidado de o manter a uma temperatura muito inferior a 39°C para evitar a transição da forma hepta-hidratada à hexa-hidratada.

A água utilizada foi desionizada com duas colunas, uma aniónica, outra catiónica, e seguidamente destilada em presença de permanganato de potássio, em meio alcalino. A sua condutibilidade específica não ultrapassava $2,3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

As soluções foram preparadas volumetricamente, em vasos aferidos. Uma vez obtida a dissolução do sal em volume pouco inferior ao final, a solução era degaseificada no vácuo e o volume final acertado com água, também degaseificada.

Na preparação do eléctrodo de calomelanos empregou-se cloreto de potássio *pro analysis*, recristalizado duas vezes com água de condutibilidade, calomelanos *pro analysis* e mercúrio bidestilado.

O azoto empregado para remover o oxigénio das soluções e para fazer a respectiva agitação sofreu uma purificação prévia. Passou por um tubo contendo hidróxido de sódio, para eliminar o anidrido carbónico, e por outro com aparas de cobre aquecido a 300° para fixar o oxigénio. Finalmente borbulhou, muito dividido, numa solução igual à da célula, para que se saturasse de vapor de água em equilíbrio. O líquido usado para a saturação, contido num longo vaso cilíndrico, era mantido à mesma temperatura que as

células, para que o gás atingisse a temperatura comum, não indo assim introduzir alteração no equilíbrio térmico.

As células, o eléctrodo de calomelanos e o vaso de saturação de azoto mergulhavam num termostato com 200 l de óleo à temperatura de $25 \pm 0,01^\circ\text{C}$.

Na medida da f. e. m. utilizou-se um potenciómetro Slide Wire, Cambridge. O elemento Weston de referência manteve-se dentro de um termostato de ar a $25 \pm 0,1^\circ\text{C}$. Quando a temperatura ambiente era

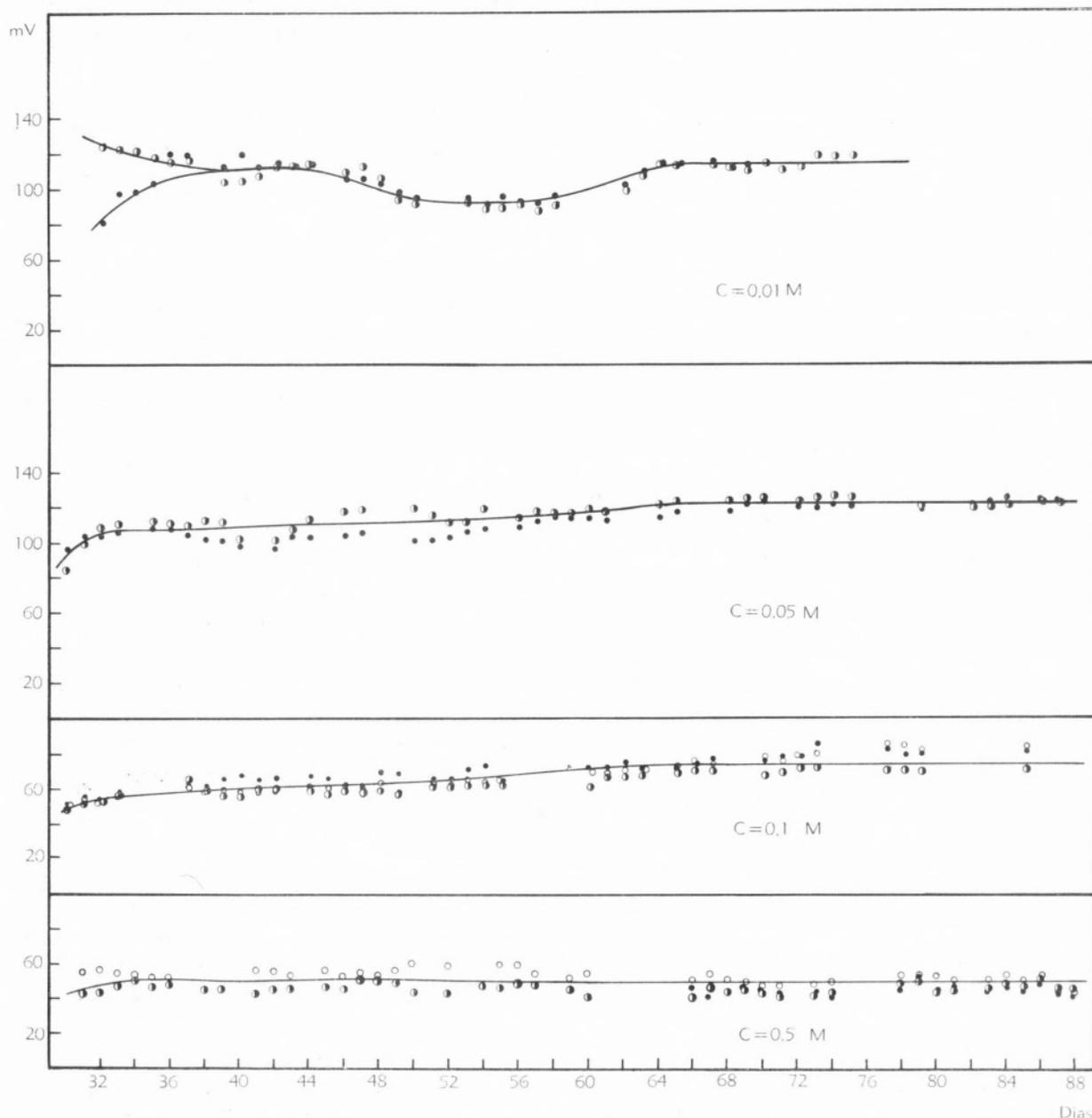


Fig. 2 — Evolução da f. e. m. medida nas pilhas e. c. ZnSO_4/Ag .

superior, regulava-se o termostato (sem arrefecimento) para uma temperatura superior à ambiente, introduzindo a respectiva correcção à f. e. m. do elemento Weston. O coeficiente de temperatura respectiva é bem conhecido.

Para efectuar as determinações, as soluções eram colocadas nas células e o conjunto, com o eléctrodo de calomelanos, introduzido no termostato.

De início as células eram fechadas com rolhas de borracha onde só estavam os tubos de entrada e saída de azoto. Após 2 a 3 horas com o gás a borbulhar, para garantir a desoxigenação das soluções e o estabelecimento do equilíbrio térmico, substituía-se rapidamente a rolha por outra análoga, mas com o eléctrodo de prata no lugar, e iniciavam-se as determinações das f. e. m..

3 — RESULTADOS

As determinações das f. e. m. começaram a ser feitas imediatamente a seguir ao estabelecimento do contacto entre a solução e os eléctrodos, como atrás se disse.

Verificou-se que, inicialmente, se tornava quase impossível efectuar essas determinações, dada a instabilidade dos sistemas, qualquer que fosse a concentração da solução de sulfato de zinco. Essas instabilidades eram da ordem das centenas de milivolts, sendo, por vezes, acompanhadas de inversão da polaridade. Passados dois dias começava a ser possível efectuar determinações experimentais das f. e. m., embora tivessem ainda lugar variações apreciáveis e se observasse uma grande falta de reprodutibilidade de célula para célula.

Cerca de trinta dias depois de montadas as células, observa-se um regime quase estacionário em todas as concentrações. Logo que o sistema deixasse de apresentar variações muito rápidas e de grande amplitude, a polaridade era perfeitamente definida, sendo os eléctrodos de prata sempre negativos em relação ao da referência.

Nos gráficos da fig. 2 estão representados os valores individuais obtidos no período em que o sistema se comportou como quase estacionário.

Os gráficos não traduzem a precisão das medidas efectuadas. Estas podiam fazer-se, nesta fase, em cada instante, com a precisão correspondente a 0,01 mV. Simplesmente, a variação ao longo de um dia podia

atingir os 10 mV. Por isso decidimos apresentar só os gráficos onde se registaram, para cada célula, os valores médios das determinações feitas durante um dia, a horas fixas, e iguais para todos. A própria escala dos gráficos pretende cobrir a instabilidade, que mesmo assim se verificava.

Algumas das células foram observadas durante períodos mais longos, mantendo-se as características referidas. Os gráficos apresentados, à parte o interesse que possuem, por especificação de valores que contêm, confirmam a ideia, apresentada antes com carácter qualitativo, do progressivo estabelecimento de equilíbrio por atenuação das variações observadas e pela consistência de resultados entre as diferentes células com a mesma concentração, que ao fim de um período assaz longo fornecem resultados reprodutíveis.

4 — DISCUSSÃO

Como característica comum, os sistemas apresentam uma alta instabilidade inicial, que por um processo autónomo se vai reduzindo, tendo-se chegado a observar estados muito estáveis, com as variações grandemente atenuadas.

Variações do mesmo tipo foram já observadas (2) quando se estudou a troca entre metais e soluções iónicas com substâncias radioactivas.

Somos levados a aceitar que os fenómenos, de natureza só parcialmente esclarecida, que têm lugar na interface metal-solução são os mesmos, quaisquer que sejam os metais e os iões das soluções. No caso de os iões serem os do próprio metal, não é introduzida qualquer heterogeneidade como consequência da adsorção e troca iónica, que pode admitir-se estarem na base do estabelecimento das d. d. p. observadas.

Estes resultados concordam com os de TOMASSI (5), que encontrou falta de reprodutibilidade sempre que os dois metais não têm a mesma forma cristalina. A diferença dos parâmetros cristalinos, criando diferenciação, aumentou também a instabilidade das d. d. p. medidas. Quando um metal contacta com uma solução dos seus próprios iões temos um caso limite em que a analogia atingiu o seu mais alto grau, obtendo-se os resultados perfeitamente reprodutíveis. No referido trabalho de Tomassi não estão indicados os resultados individuais das determinações, nem a sua evolução com o tempo, para que os possamos comparar com

os nossos. KOLTHOFF & WANG (6), que utilizaram sistemas que se aproximam muito mais das condições ideais, registaram também certa instabilidade e evolução com o tempo. Os intervalos estudados foram muito mais curtos que os nossos mas suficientes para que os sistemas atingissem o equilíbrio. Existe, portanto, para estes sistemas, em que os dois metais apresentam maiores analogias cristalográficas, uma fase inicial muito curta.

Concordam estes factos com as hipóteses da adsorção como primeiro fenómeno a que se refere a troca iónica e, posteriormente, da difusão dos iões estranhos da superfície para o interior do metal. Todos estes fenómenos têm um grau de intensidade que depende da analogia cristalográfica dos dois metais. A adsorção do tálio sobre a platina pode ser facilmente observada (7) dado que ambos cristalizam em formas semelhantes.

FRUMKIN (8) sugeriu que a adsorção dos catiões é devida à formação de um composto intermetálico na superfície, $M_1 + M_2^{n+} + me^- \rightarrow M_1 - M_2^{\delta+}$, cuja formação depende da natureza de M_1 e M_2 .

Quando, à custa da formação do composto intermetálico ou por qualquer outro tipo de ligação, se dá um recobrimento apreciável da superfície do eléctrodo por outro metal, cujos iões se encontram na solução com que contacta, é de esperar que o conjunto se comporte como se de um eléctrodo do metal da solução se tratasse, aparecendo assim explicados os resultados de Tomassi e de Kolthoff e a falta de estabilidade no nosso caso, em que se não verificam as condições necessárias por esse recobrimento. Esta falta de recobrimento no caso de Ag/Zn^{2+} foi amplamente demonstrada (2) por estudos feitos com prata e zinco radioactivos.

Calculámos as actividades do Zn^{2+} nas quatro soluções, a partir dos coeficientes da actividade e da constante de dissociação (9). A conversão dos potenciais medidos para o respectivo valor em relação ao eléctrodo normal de hidrogénio foi feita utilizando o valor de 0,336 V para a d. d. p. entre o eléctrodo de calomelanos e o normal de hidrogénio. O cálculo do potencial de contacto entre as duas soluções efectuou-se segundo a equação de Henderson, em que introduzimos algumas aproximações, dada a natureza, atrás apontada, dos resultados com que trabalhamos.

Com o objectivo de poder analisar os nossos resultados em função da actividade das soluções, torna-se necessário escolher um d. d. p. como característica de cada um dos 4 sistemas. Não possuindo, em virtude da instabilidade das medidas iniciais, a d. d. p. no instante 0,

não sendo esta ainda facilmente extrapolável e carecendo de sentido, decidimos utilizar, como mais característico, o valor final de equilíbrio. Entre outros argumentos que resultam do que atrás se referiu temos ainda a favor deste valor o facto de ser aquele para que convergem as diferentes células da mesma concentração.

Quadro I

c	a	E	E_1	d. d. p.
0,01	$0,311 \times 10^{-2}$	0,115	0,014	0,207
0,05	0,770	0,118	0,021	0,200
0,1	1,12	0,075	0,025	0,231
0,5	2,11	0,050	0,031	0,254

c — concentração em mol dm^{-3}

a — actividade do Zn^{2+}

E — f. e. m. medida

E_1 — potencial de contacto calculado

d. d. p. — diferença do potencial em relação ao eléctrodo normal de hidrogénio, depois de corrigido do potencial de contacto.

No quadro I resumem-se os valores numéricos obtidos. Na fig. 3 representa-se a variação da d. d. p. em função do logaritmo decimal da actividade do zinco. À parte um dos pontos, que se encontra francamente deslocado, os outros situam-se sobre uma recta cujo coeficiente angular é 0,056. O traçado da recta justifica-se por o coeficiente angular $2,303 RT/nF$ não poder ultrapassar 0,059. Este resultado parece-nos o mais importante dos que obtivemos. Na teoria clássica ou em outras

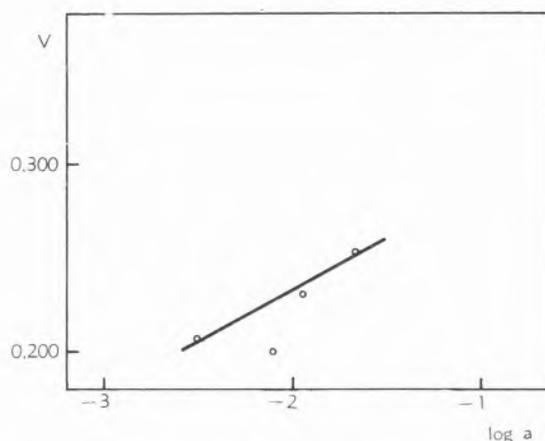


Fig. 3 — Variação da d. d. p. dos eléctrodos Ag/Zn^{2+} em função da actividade do Zn^{2+} na solução.

mais completas, como a de PALÁCIOS (1), a variação da d. d. p. está relacionada com o logaritmo da actividade pelo factor numérico $2,303 RT/nF$, que a 25°C tem o valor de 0,059 para $n = 1$, e temos, portanto, de atribuir a um ião monovalente a dependência da d. d. p. com a actividade. No nosso caso a decisão teria de ser tomada entre a prata e o zinco. O coeficiente angular da recta leva-nos a concluir que o eléctrodo tem um comportamento relacionado com a actividade da prata na solução, que, naturalmente, crescerá com a actividade do zinco. O deslocamento lateral que a recta teria de sofrer para que a sua ordenada na origem correspondesse ao potencial normal do eléctrodo Ag/Ag^+ mostra que a actividade desta na solução é muito pequena, o que confirma o facto, anteriormente encontrado, de a troca iónica entre a prata e o zinco ser muito pouco intensa, como as respectivas formas cristalográficas levariam a admitir.

Não havendo uma cobertura importante de prata com zinco, o eléctrodo não se comporta como Zn/Zn^{2+} , ao contrário do que acontese quando essa cobertura é importante (5, 6).

5 — AGRADECIMENTO

Agradecemos aos Srs. Eng.^{os} CARLOS PULIDO e ANTÓNIO ALBANO GOUVEIA DE ALMEIDA a realização das análises espectrográficas.

BIBLIOGRAFIA

1. Palácios, J., *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, 2.^a série B, 1, 5 (1951).
2. Barreira, F., *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, 2.^a série B, 5, 119 (1956).
3. Barreira, F., *Rev. Port. Quím.*, 6, 167 (1964).
4. Sandor, J. F., «Report, Department of Mines and Technical Surveys», Mines Branch, Ottawa, R62, 1960.
5. Tomassi, W. e Swierszczewska, O., *Roczniki Chem.*, 30, 343 (1956).
6. Koltzoff, J. M. e Chin Wang, *J. Phys. Chem.*, 41, 539 (1937).
7. Bowles, B. J., *Electrochim. Acta*, 10, 717 e 731 (1965).
8. Frumkin, A., «Symposium on Electrode Processes», E. Yeager, Philadelphia, 1959.
9. Harned, H. B. e Owen, B. B., «The Physical Chemistry of Electrolytic Solutions», Reinhold, New York, 1963.

ABSTRACT

The potential between silver and zinc sulphate solutions has been determined at various concentrations. At the start the behaviour of the electrodes is very much erroneous tending however to an equilibrium. After thirty days the potential can be measured with good reproductibility that becomes better with time. The plot of the equilibrium potential against the zinc activity has a slope showing that the electrodes behave like Ag/Ag^+ .



OXYGEN QUENCHING AND ENERGY TRANSFER IN PYRENE SOLUTIONS

J. C. CONTE

Núcleo de Química-Física Molecular
Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria
de Massa e Física Molecular (C.E.E.N. do I.A.C.)
Instituto Superior Técnico
Lisboa

Measurements have been made of the fluorescence emission of pyrene solutions in cyclohexane and benzene, both in the absence and in the presence of dissolved oxygen. The results obtained show that the ratio of excimer to monomer intensities from pyrene is independent of the wavelength used for excitation even in the case where solute emission is a result of an energy transfer process from the solvent. The effect of oxygen on the pyrene excimer and monomer intensities has been studied, and it is shown that the rate constant for excimer quenching exceeds that of the monomer.

FORSTER and KASPER (1) first discovered that when the concentration of pyrene dissolved in an inert solvent was increased, a new, structureless, emission could be detected at longer wavelengths than the usual low concentration emission. The intensity of the new emission increased with increasing concentration of pyrene, while the low concentration emission was quenched according to a Stern-Volmer law (2). This was interpreted as being due to an association between an excited and a ground state pyrene molecule. Similar effects were subsequently detected in other aromatic solutions (3) (4), pure liquids (5) (6) and crystals (7) (8). STEVENS (9) suggested that this association was a general phenomenon and proposed (10) the term excimer for the new emitting species, to distinguish between the dimer which only appears in the excited state and the excited state of a dimer which has a stable ground state. It has been considered evidence that excimers do not have a stable ground state the fact that there is no change in the absorption spectrum of the solutions with increasing concentration (1) and that the rate of excimer formation can be adequately explained by a diffusion-controlled collision process between excited and non-excited molecules (1) (2) (3).

The shape of photofluorescence and scintillation spectra of pyrene solutions in toluene has been reported to be identical for a 10^{-3} mole. l^{-1} solution (12). However, in a recent work (13) on pyrene solutions in cyclohexane it is reported that the ratio of excimer to monomer intensities is different for u. v. excitation and X-ray excitation. This has been attributed to the formation of quencher molecules under ionizing radiation.

Although for some excimer forming molecules the rate constants for oxygen quenching of monomer and excimer emission have been assumed to be the same (14), there is reference (15) that for a 10^{-3} mole. l^{-1} solution of pyrene in cyclohexane the rate constant for excimer quenching by oxygen is higher by a factor of about 3 than the corresponding rate for the monomer. It has also been shown (16) that the quenching efficiency of carbon tetrachloride is greater for the pyrene excimer emission than for the monomer emission.

Rate constants for the pyrene monomer-excimer system in various inert solvents (11) and various temperatures (3) have been published, the measurements being made with de-oxygenated solutions. When the solutions have been excited by u. v. radiation the measurements have

been performed under fixed conditions of excitation, and it has been implicitly assumed that the monomer-excimer kinetics was independent of the exciting wavelength. However, with some excimer forming molecules it has been shown (17) (18) that the quantum yield may depend on the exciting wavelength.

In most cases the solvents used to study the monomer-excimer properties of a given molecule have been chosen to be transparent to the exciting radiation, to avoid solvent-solute energy transfer processes. Recent work on these energy transfer processes (19) (20) has shown, however, that when the solvent itself forms excimers energy transfer from both excimer and excited monomer solvent molecules to the solute must be taken into account. In the cases studied so far, the solute concentrations used are such that there is hardly any excimer emission from the solute.

In an attempt to clarify some of the energy transfer processes in excimer forming molecules a series of experiments has been designed. The present paper reports on some of the problems outlined above, namely:

- The use of different wavelengths for excitation;
- The effect of oxygen upon monomer and excimer emission;
- The solvent-solute energy transfer processes when both solvent and solute form excimers.

Pyrene was chosen as solute because of its reasonably high solubility and because with the usual u. v. sources it is possible to consider excitation into different excited states. Cyclohexane was used as inert solvent since data are available on the properties of pyrene solutions in cyclohexane (11), and benzene as an absorbing solvent since there is information about its transfer properties (20), and monomer-excimer rate parameters (21).

2 — THEORY

Let us consider a binary system, containing a solvent X (molar concentration c_X) and a solute Y (molar concentration c_Y). When the solution is excited by u. v. radiation (intensity I_0 photons sec^{-1}) the reactions that can take place are indicated in table I. It is assumed that both solvent and solute form excimers (D^*) by interaction of an excited monomer (M^*) and a ground state molecule (M), and that solvent-solute energy transfer can occur both from the excited solvent mo-

nomer (M_X^*) and excimer (D_X^*) to the solute monomer (M_Y). This implies that there is no stable ground state for the solute excimer. We shall consider only steady state conditions of excitation.

If all the exciting light is absorbed by the solute alone and the solution contains no oxygen, reactions 10 to 16 are the only ones to be considered (with $k_{OY} = I_0$). It has been shown (3) that the intensities of monomer and excimer emission are given, respectively, by

$$I_{MY} = I_0 q_{MY} \frac{c_{hY}}{c_Y + c_{hY}} \quad (1)$$

$$I_{DY} = I_0 q_{DY} \frac{c_Y}{c_Y + c_{hY}} \quad (2)$$

with

$$q_{MY} = \frac{k_{fMY}}{k_{fMY} + k_{iMY}} \equiv \frac{k_{fMY}}{k_{MY}} \quad (3)$$

$$q_{DY} = \frac{k_{fDY}}{k_{fDY} + k_{iDY}} \equiv \frac{k_{fDY}}{k_{DY}} \quad (4)$$

$$c_{hY} = \frac{k_{MY} (k_{DY} + k_{MDY})}{k_{DY} k_{DMY}} \quad (5)$$

If under the same conditions of excitation the solutions contain oxygen, reactions 19 and 20 must also be considered. Then the intensities of monomer and excimer emission are (18):

$$I'_{MY} = I_0 q'_{MY} \frac{c'_{hY}}{c_Y + c'_{hY}} \quad (6)$$

$$I'_{DY} = I_0 q'_{DY} \frac{c_Y}{c_Y + c'_{hY}} \quad (7)$$

with

$$q'_{MY} = \frac{q_{MY}}{1 + \chi'_{MY} [O_2]} \quad (8)$$

$$q'_{DY} = \frac{q_{DY}}{1 + \chi'_{DY} [O_2]} \quad (9)$$

$$c'_{hY} = c_{hY} \frac{1 + \chi'_{MY} [O_2]}{1 + \chi'_{DY} [O_2]} (1 + \chi'_{MDY} [O_2]) \quad (10)$$

$$\chi'_{MY} = \frac{k'_{MY}}{k_{MY}} \quad (11)$$

$$\chi'_{MY} = \frac{k'_{DY}}{k_{DY}} \quad (12)$$

$$\chi'_{MDY} = \frac{k'_{DY}}{k_{DY} + k_{MDY}} \quad (13)$$

Let us assume now that there is absorption by the solvent with subsequent transfer to the solute, the optical density of the solvent being much greater than that of the solute so that direct solute excitation can be neglected. The intensities of monomer and excimer solute emission can be obtained from the steady state analysis of reactions 1 to 15 (with $k_{oX} = I_o$) for de-oxygenated solutions. It is possible to obtain then

$$I_{XMY} = I_o q_{MY} \frac{c_{hY}}{c_{hY} + c_Y} F_{XY} \quad (14)$$

$$I_{XDY} = I_o q_{DY} \frac{c_Y}{c_{hY} + c_Y} F_{XY} \quad (15)$$

with

$$F_{XY} = \frac{A_Y c_Y}{1 + A_Y c_Y} \quad (16)$$

$$A_Y = \frac{k_{XY}^m (k_{DX} + k_{MDX}) + k_{XY}^d (k_{XY}^m c_Y + k_{DMX} c_X)}{k_{MX} (k_{DX} + k_{MDX}) + k_{XY}^d c_Y + k_{DX} k_{DMX} c_X} \quad (17)$$

If

$$k_{DX} \ll k_{DMX}$$

$$k_{XY}^m c_Y \ll k_{DMX} c_X \quad (18)$$

$$k_{XY}^d c_Y \ll k_{MDX}$$

then

$$A_Y = \frac{k_{XY}^m k_{MDX} + k_{XY}^d k_{DMX} c_X}{k_{MX} k_{MDX} + k_{DX} k_{DMX} c_X} \quad (19)$$

and is independent of c_Y (19)

Table I

reaction	rate (sec ⁻¹)	process
(1) $M_X \longrightarrow M_X^*$	k_{oX}	solvent excitation
(2) $M_X^* \longrightarrow M_X + h \nu_{MX}$	k_{fMX}	monomer emission (solvent)
(3) $M_X^* \longrightarrow M_X$	k_{iMX}	monomer radiationless de-activation (solvent)
(4) $M_X^* + M_X \longrightarrow D_X^*$	$k_{DMX} c_X$	excimer formation (solvent)
(5) $D_X^* \longrightarrow M_X^* + M_X$	k_{MDX}	excimer dissociation (solvent)
(6) $D_X^* \longrightarrow M_X + M_X + h \nu_{DX}$	k_{fDX}	excimer emission (solvent)
(7) $D_X^* \longrightarrow M_X + M_X$	k_{iDX}	excimer radiationless de-activation (solvent)
(8) $M_X^* + M_Y \longrightarrow M_X + M_Y^*$	$k_{XY}^m c_Y$	solvent-solute transfer (from solvent monomer)
(9) $D_X^* + M_Y \longrightarrow M_X + M_X + M_Y^*$	$k_{XY}^d c_Y$	solvent-solute transfer (from solvent excimer)
(10) $M_Y^* \longrightarrow M_Y + h \nu_{MY}$	k_{fMY}	monomer emission (solute)
(11) $M_Y^* \longrightarrow M_Y$	k_{iMY}	monomer radiationless de-activation (solute)
(12) $M_Y^* + M_Y \longrightarrow D_Y^*$	$k_{DMY} c_Y$	excimer formation (solute)
(13) $D_Y^* \longrightarrow M_Y^* + M_Y$	k_{MDY}	excimer dissociation (solute)
(14) $D_Y^* \longrightarrow M_Y + M_Y + h \nu_{MY}$	k_{fMY}	excimer emission (solute)
(15) $D_Y^* \longrightarrow M_Y + M_Y$	k_{iMY}	excimer radiationless de-activation (solute)
(16) $M_Y \longrightarrow M_Y^*$	k_{oY}	solute excitation
(17) $M_X^* + [O_2] \longrightarrow M_X$	$k'_{MX} [O_2]$	monomer oxygen quenching (solvent)
(18) $D_X^* + [O_2] \longrightarrow M_X + M_X$	$k'_{DX} [O_2]$	excimer oxygen quenching (solvent)
(19) $M_Y^* + [O_2] \longrightarrow M_Y$	k'_{MY}	monomer oxygen quenching (solute)
(20) $D_Y^* + [O_2] \longrightarrow M_Y + M_Y$	$k'_{DY} [O_2]$	excimer oxygen quenching (solute)

If the solutions contain oxygen, using reactions 1 to 15 and 17 to 20 from table 1 it is possible to obtain (18)

$$I'_{XMY} = I_o q'_{MY} \frac{c_Y}{c_Y + c'_{hY}} F'_{XY} \quad (20)$$

$$I'_{XDY} = I_o q'_{DY} \frac{c'_{hY}}{c_Y + c'_{hY}} F'_{XY} \quad (21)$$

with

$$F'_{XY} = \frac{A'_Y c_Y}{1 + A'_Y c_Y} \quad (22)$$

$$A'_Y = \frac{k'_{XY}(k_{DX} + k'_{DX}[O_2] + k_{MDX}) + k_{XY}^d(k_{XY}^m c_Y + k_{DMX} c_X)}{(k_{MX} + k'_{MX}[O_2])(k_{DX} + k'_{DX}[O_2] + k_{MDX} + k_{XY}^d c_Y) + (k_{DX} + k'_{DX}[O_2]) K_{DMX} c_X} \quad (23)$$

In all these expressions, I_{MY} and I_{DY} are the total intensities of monomer and excimer solute emissions, respectively. This means that to use the above equations it is necessary to measure the fluorescence emission, and obtain the areas under the spectra, having corrected the spectra for the relative response of the monochromator-photomultiplier system. However, as shown below, it is possible to obtain some information about the occurring processes even if the spectra are not corrected. This has the advantage of avoiding the errors introduced by the calibration curves. For a given wavelength of emission λ the monomer and excimer emission intensities will be given by

$$i_M(\lambda) = K S_M(\lambda) I_M \quad (24)$$

$$i_D(\lambda) = K S_D(\lambda) I_D \quad (25)$$

Where $S_M(\lambda)$ and $S_D(\lambda)$ are proportional to the calibration factors (which depend on the wavelength) and I_M and I_D are given, for each particular case, by the relationships derived above.

3 — EXPERIMENTAL

The fluorescence spectra of the different systems were analysed using a 500 mm Bausch and Lomb grating monochromator. An E. M. I. 6256 B quartz window (S 13 response) 13 stage photomultiplier (working

voltage 1800 volt) was used as a detector. The current delivered by the photomultiplier was measured with a galvanometer (Scalamp, type 7901/S). A high intensity Bausch and Lomb monochromator with a mercury arc source (HP-100) was used for excitation. The 2537 Å and 3130 Å mercury lines were used to excite the solutions.

The solutions were contained in rectangular silica cells (Helma QS) placed near the entrance slit of the analysing monochromator. The system was contained in a specially designed light tight box, and the position of the cell could be varied to choose the best conditions of detection. Care was taken to ensure that the position of the cell was reproducible. All the measurements were made in reflection, to reduce reabsorption effects, and at room temperature. The solutions were de-oxygenated by the passage of nitrogen (type R, Soc. Port. Ar Líquido).

The exciting light intensities were monitored before and after each measurement using a standard solution (10^{-2} mole.l⁻¹ P. P. O. in cyclohexane) and all the spectral intensities were thus normalized to the same intensity of excitation.

Pyrene (Koch and Light) was used as solute, cyclohexane (B. D. H. spectrograde) as an inert solvent and benzene (Merck's, p. a.) as an absorbing solvent, the absorption and emission properties being checked with those reported in the literature.

4 — RESULTS AND DISCUSSION

Measurements were made of the fluorescence emission of pyrene solutions in cyclohexane and in benzene, for various concentrations of pyrene, with and without oxygen present, the solutions being excited by the 2537 Å and 3130 Å mercury lines. Typical fluorescence emissions, uncorrected for the spectral response of the monochromator-photomultiplier system, are depicted in fig. 1 and agree well with published spectra (11). The intensities observed for $\lambda_1 \approx 394$ nm (the monomer peak where self-absorption effects can be neglected (22)) and for $\lambda_2 \approx 467$ nm (the excimer peak) were chosen to use in the equations derived before.

a) Solutions of pyrene in cyclohexane

Fig. 2 shows the ratio $i_D(\lambda_2)/i_M(\lambda_1)$ plotted against pyrene concentration c_Y , for de-oxygenated and air-equilibrated solutions. It is seen that values obtained

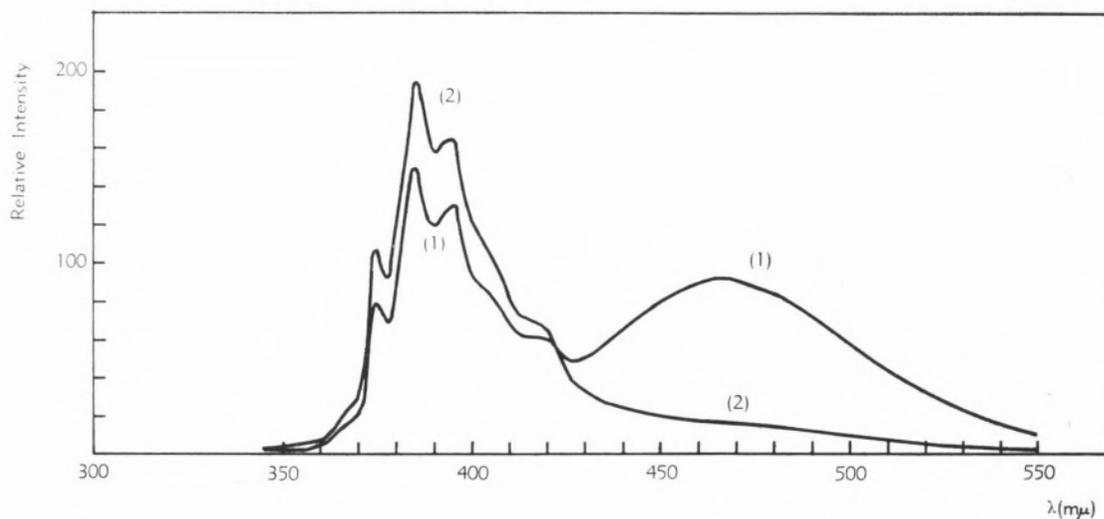


Fig. 1 — Fluorescence emission (uncorrected for the spectral response) of de-oxygenated pyrene solutions in cyclohexane. (1) $c_Y = 10^{-3}$ mole.l $^{-1}$. (2) $c_Y = 10^{-4}$ mole.l $^{-1}$. Excitation with 3130 Å.

do not depend on the wavelength used for excitation, and that the variation is linear. In fact, from reactions 24, 25, 1 and 2,

$$\frac{i_D(\lambda_2)}{i_M(\lambda_1)} = \frac{S_D(\lambda_2)}{S_M(\lambda_1)} \frac{q_{DY}}{q_{MY}} \frac{1}{c_{hY}} c_Y = K c_Y \quad (26)$$

$$\frac{i'_D(\lambda_2)}{i'_M(\lambda_1)} = \frac{S_D(\lambda_2)}{S_M(\lambda_1)} \frac{q'_{DY}}{q'_{MY}} \frac{1}{c'_{hY}} c_Y = K' c_Y \quad (27)$$

From the slopes of the straight lines, it is possible to obtain $K/K' = 3.10$. On the other hand, from equations 25 and 2,

$$\frac{1}{i_D(\lambda_2)} = \frac{1}{K I_0 S_d(\lambda_2) q_{DY}} + \frac{1}{K I_0 S_d(\lambda_2) q_{DY}} \cdot c_{hY} \frac{1}{c_Y} \quad (28)$$

This linear relationship is also well verified (fig. 2). The ratio between the slope and the ordinate at the origin gives $c_{hY} \approx 6.60 \times 10^{-4}$ mole.l $^{-1}$ which agrees well with the published (3) value of 5×10^{-4} mole.l $^{-1}$.

From equations 26, 27, 8, 9 and 10

$$\frac{K}{K'} = 1 + \chi'_{MDY} [O_2] \quad (29)$$

Using $[O_2] = 2.1 \times 10^{-3}$ mole.l $^{-1}$ (23), $k_{DY} = 1.55 \times 10^7$ sec $^{-1}$, $k_{MDY} = 0.65 \times 10^7$ sec $^{-1}$ (11) we obtain $\chi'_{MDY} = 10^3$ mole $^{-1}$.l and $k'_{DY} \approx 2.2 \times 10^{10}$ mole $^{-1}$ l sec $^{-1}$ from equation (13).

Fig. 4 shows the variation of $i_D(\lambda_2)/i'_D(\lambda_2)$ and $i_M(\lambda_1)/i'_M(\lambda_1)$ with pyrene concentration. There is good agreement with the reported value of 7 for i_M/i'_M corresponding to $c_Y = 10^{-3}$ mole.l $^{-1}$. The values obtained with either 2537 Å and 3130 Å were similar and the curve is drawn through the average values.

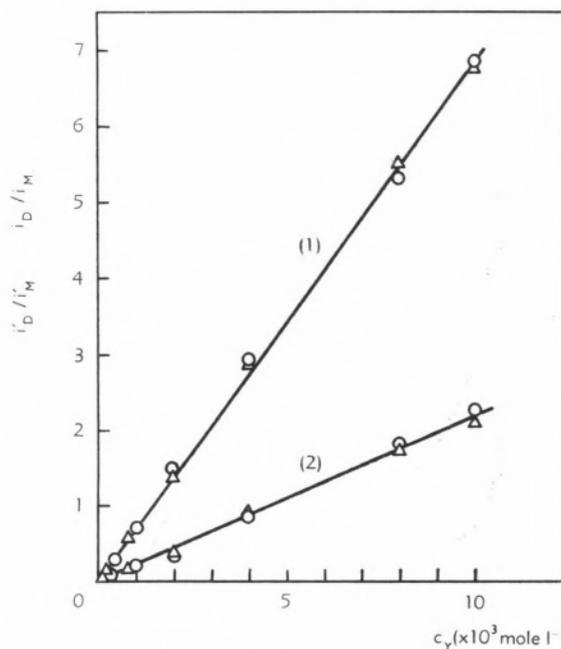


Fig. 2 — Ratio between excimer and monomer intensities for pyrene solutions in cyclohexane. (1): deoxygenated solutions; (2): air-equilibrated solutions; O: 3130 Å excitation; Δ: 2537 Å excitation.

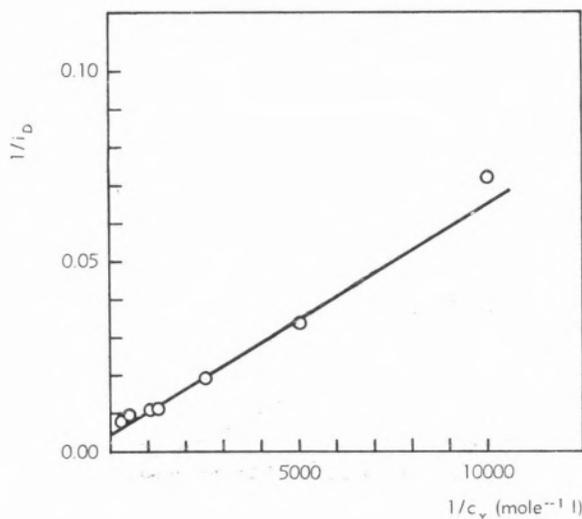


Fig. 3 — Variation of $1/i_D$ with $1/c_Y$ for pyrene solutions in cyclohexane. De-oxygenated solutions; 3130 Å excitation.

From equations 24, 1, 6, 8 and 10 and for $c_Y = c_{hY}$

$$\frac{[i_M(\lambda_1)]}{[i'_M(\lambda_1)]} c_Y = c_{hY} = \frac{1}{2} \frac{(1 + \chi'_{DY}[O_2]) + (1 + \chi'_{MY}[O_2]) (1 + \chi'_{MDY}[O_2])}{(1 + \chi'_{MDY}[O_2])} \quad (30)$$

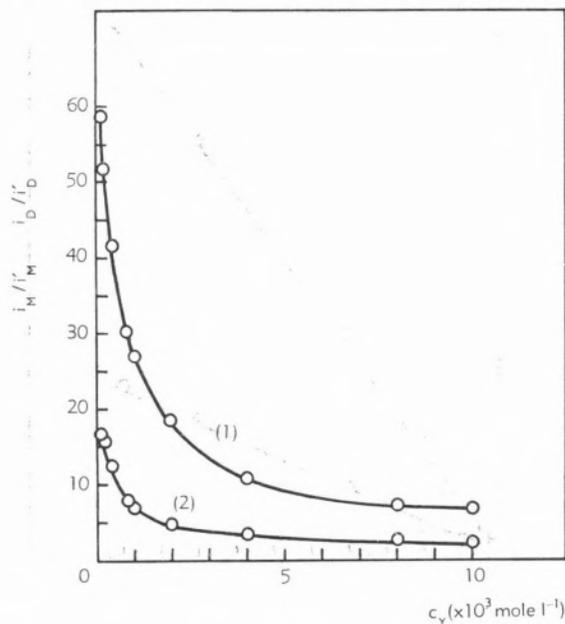


Fig. 4 — The effect of oxygen on excimer and monomer intensities for pyrene solutions in cyclohexane. (1): i_D/i'_D ; (2): i_M/i'_M .

Using the value $c_{hY} = 6.6 \times 10^{-4}$ mole l^{-1} we obtain from the curve in fig. 4 the value $i_M(\lambda_1)/i'_M(\lambda_1) = 9$. Then, using equations 30, 12 and 11, the values for $[O_2]$, k_{DMY} , k'_{DY} , k_{DY} above and the value $k_{MY} = 2.3 \times 10^6$ sec $^{-1}$ (11) we obtain $\chi'_{MY} = 7480$ mole $^{-1}$ l and $k'_{MY} = 1.72 \times 10^{10}$ mole $^{-1}$ l sec^{-1} . As with quenching by tetrachloride (16) the rate constant for excimer quenching is greater than that of the monomer. The values of k'_{MY} and k'_{DY} are of the same order of magnitude as the value 3.1×10^{10} mole $^{-1}$ l sec^{-1} for oxygen quenching of anthracene in benzene solutions (24).

b) Solutions of pyrene in benzene:

Fig. 5 shows the variation of $1/i_D(\lambda_2)$ with c_Y . Using the same arguments as before, it is possible to obtain

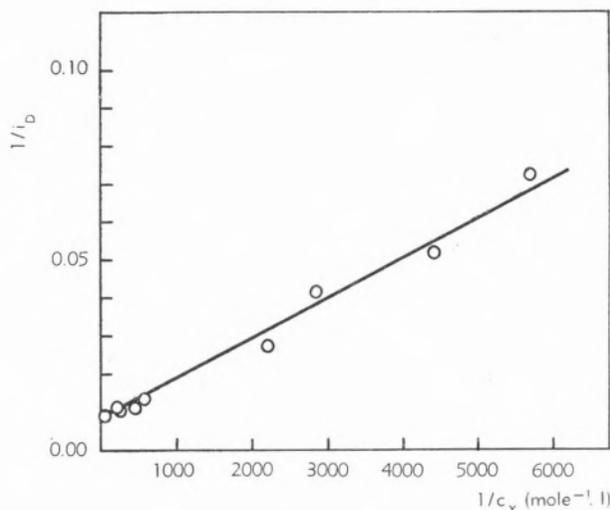


Fig. 5 — Variation of $1/i_D$ with $1/c_Y$ for pyrene solutions in benzene. De-oxygenated solutions; 3130 Å excitation.

the value $c_{hY} = 11.0 \times 10^{-4}$ mole l^{-1} . Fig. 6 gives the ratios $i_D(\lambda_2)/i_M(\lambda_1)$ versus c_Y , for de-oxygenated and air equilibrated solutions. Here again, straight lines are obtained and, within the experimental error (which is estimated to be about 5%, taking into account the fluctuations in the source intensity), the values so obtained are the same for excitation with 2537 Å (where there is transfer from benzene) and with 3130 Å (for which only pyrene absorbs). The importance of this fact will be discussed later. From the straight lines it is possible to obtain $K/K' = 2.81$ and so, from

equation 29, we obtain $\chi'_{MDY} \approx 1130 \text{ mole}^{-1} \cdot \text{sec}^{-1}$, taking into account that for benzene $[O_2] = 1.6 \times 10^{-3} \text{ mole} \cdot \text{l}^{-1}$ (23). There is no information in the literature about the monomer-excimer rate parameters of pyrene in benzene solutions. However, assuming that the values are similar to those in cyclohexane solutions, it is seen that k'_{DY} is greater for pyrene solutions in benzene than in cyclohexane solutions, which agrees with the fact that the viscosity of cyclohexane is slightly greater than that of benzene, the rate constants for oxygen quenching being viscosity dependent (24).

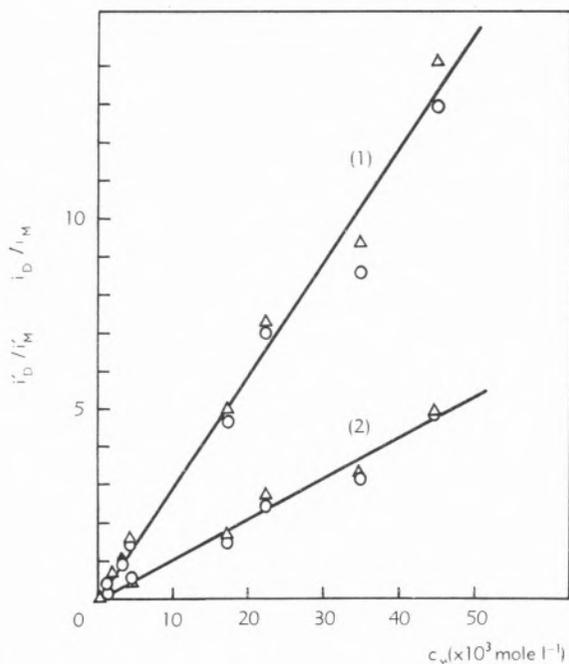


Fig. 6—Ratio between excimer and monomer intensities for pyrene solutions in benzene. (1) deoxygenated solutions; (2): air-equilibrated solutions: \circ : 3130 Å excitation; Δ : 2537 Å excitation.

The variations of $i_D(\lambda_2)/i'_D(\lambda_2)$ and $i_M(\lambda_1)/i'_M(\lambda_1)$ with c_Y were found to be similar to those obtained with cyclohexane. However different values were obtained for excitation with 2537 Å and 3130 Å (fig. 7).

This is apparent from equations 14, 15, 20 and 21, since the ratio between excimer (and monomer) intensities with and without oxygen present include the ratio of transfer efficiencies F_{XY} , and F'_{XY} , when there is solvent-solute transfer. For excitation with 2537 Å benzene absorbs and subsequently transfers energy to pyrene.

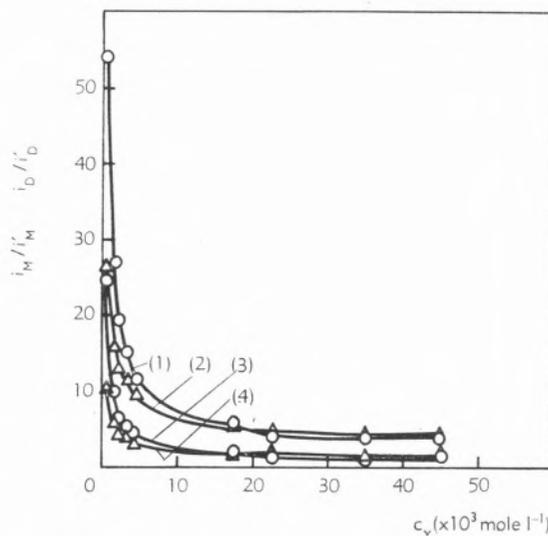


Fig. 7—The effect of oxygen on excimer and monomer intensities for pyrene solutions in benzene. (1): i_D/i'_D , 2537 Å excitation; (2): i_D/i'_D , 3130 Å excitation; (3): i_M/i'_M , 2537 Å excitation; (4) i_M/i'_M : 3130 Å excitation.

These transfer efficiencies can also be obtained. From equations 1, 2, 6, 7, 14, 15, 20, 21, 24 and 25

$$\frac{i_{XMY}(\lambda_1)}{i_{MY}(\lambda_1)} = \frac{i_{XDY}(\lambda_2)}{i_{DY}(\lambda_2)} = F_{XY} \quad (31)$$

$$\frac{i'_{XMY}(\lambda_1)}{i'_{MY}(\lambda_1)} = \frac{i'_{XDY}(\lambda_2)}{i'_{DY}(\lambda_2)} = F'_{XY} \quad (32)$$

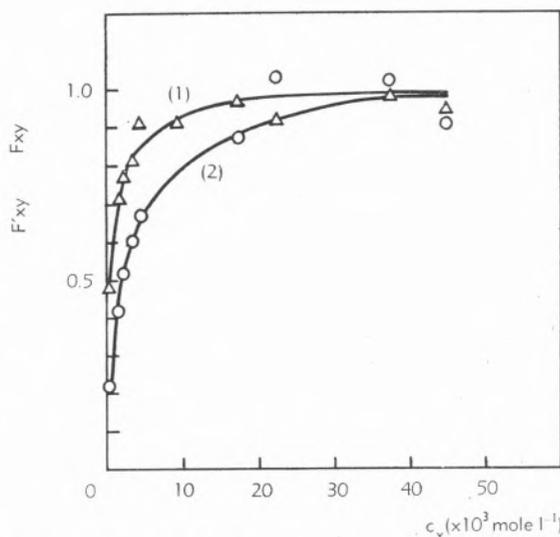


Fig. 8—Variation of transfer efficiencies from benzene to pyrene. (1) F_{XY} (in the absence of oxygen); (2) F'_{XY} (with oxygen present).

Fig. 8 shows the variation of F_{XY} and F'_{XY} with c_Y . These values represent the average values of F_{XY} and F'_{XY} obtained from both excimer and monomer relative intensities. The energy transfer efficiencies were normalized to unity for the highest concentration of pyrene. Measurements were made on solutions with concentrations up to 0,45 M and from the inspection of spectra it was possible to see that no emission from benzene could be detected. The values of F_{XY} and F'_{XY} were then taken to be unity.

5—CONCLUSIONS

The fact that within the experimental error the ratio between excimer and monomer intensities for pyrene solutions in cyclohexane is the same for excitation with 2537 Å and 3130 Å (corresponding to excitation of pyrene into different excited states) shows that if, as reported (13), this ratio is different when using ionizing radiation to excite the solutions, the reason for this fact must be connected with effects of high energy excitation. There is identity between the spectra obtained under different conditions of ultraviolet excitation.

There is a marked difference between the excimer and monomer oxygen quenching constants although no difference was detected, within the experimental error, when using different exciting wavelengths. This seems to indicate that the effect is not due to a static quenching (16). The fact that $k'_{DY} > k'_{MY}$ is probably related with a greater efficiency of singlet-triplet intersystem crossing for the excimer. Some preliminary results already obtained with mixtures of benzene and cyclohexane indicate that also for benzene the excimer oxygen quenching rate constant exceeds that of the monomer.

For solutions of pyrene in benzene the ratio i_D/i_M is the same when there is transfer from benzene (2537 Å excitation) and when there is direct excitation of pyrene (3130 Å excitation). This represents an additional proof that pyrene excimers do not have a stable ground

state since an increase in excimer population should be expected as a result of direct transfer from the solvent if dimers were formed prior to excitation of pyrene monomer. It suggests also that no photodimers (25) are formed since no increase in transfer efficiency with time was detected.

From the values of F_{XY} and F'_{XY} in fig. 8 it is possible to obtain the quantities A_Y and A'_Y defined by 17 and 23. It was found that A_Y and A'_Y do vary with concentration. This indicates that unless radiative transfer (26) or some solute absorption (27) occur the approximations 18 cannot be used in this case. This contrasts with some cases of energy transfer studied so far (19) (20) and offers a means of assessing the role of excimers in the process of energy transfer. Work is in progress at this laboratory along these lines.

6—ACKNOWLEDGEMENTS:

I wish to thank Mr. V. PEREIRA who helped in the measurements and the assistance of the Núcleo de Estudos e Construção de Aparelhagem Científica (C. E. E. N.) for workshop facilities. A grant from N. A. T. O. (Research Grant n° 242) for the purchase of equipment is gratefully acknowledged.

REFERENCES

1. Forster, T. and Kasper, K., *Z. Elektrochem.* **59**, 577 (1955).
2. Doller, E. and Forsner, T., *Z. Physik. Chem. N. F.*, **34**, 132 (1962).
3. Birks, J. B., Dyson, D. J. and Munro, I. H., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **275A**, 575 (1963).
4. Birks, J. B., Dyson, D. J. and King, T. A., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **277A**, 270 (1964).
5. Stevens, B. and Dickinson, T., *J. Chem. Soc.*, 5492 (1963).
6. Birks, J. B. and Aladekomo, J. B., *Spectrochim. Acta*, **20**, 15 (1964).

7. Stevens, B., *Spectrochim. Acta*, **18**, 439 (1962).
8. Birks, J. B. and Cameron, A. J. W., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **249A**, 297 (1959).
9. Stevens, B., *Nature*, **192**, 725 (1961).
10. Stevens, B. and Hutton, E., *Nature*, **186**, 1045 (1960).
11. Birks, J. B., Lumb, M. D. and Munro, I. H., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **280A**, 289 (1964).
12. Birks, J. B., Braga, C. L. and Lumb, M. D., *Brit. J. Appl. Phys.* **15**, 399 (1964).
13. Christophorou, L. G. and Carter, J. G., *Nature*, **209**, 678 (1966).
14. Braga, C. L., *Rev. Port. Quím.*, **8**, 81 (1966).
15. Parker, C. A. and Hatchard, C. G., *Nature*, **190**, 165 (1961).
16. Lumb, M. D. and Weyl, D. A., *Intern. Conf. Luminescence*, Budapest, August 1966.
17. Braun, C. L., Kato, S. and Lipsky, S., *J. Chem. Phys.*, **39**, 1645 (1963).
18. Conte, J. C., «Ph. D. Thesis», University of Manchester, 1966.
19. Birks, J. B., Conte, J. C. and Walker, G., *I. E. E. Trans. Nucl. Sci.* **NS-13**, 148 (1966).
20. Birks, J. B. and Conte, J. C., *Proc. Roy. Soc. (London)*, submitted for publication.
21. Birks, J. B., Braga, C. L. and Lumb, M. D., *Proc. Roy. Soc. (London)*, **283A**, 83 (1965).
22. Birks, J. B. and Christophorou, L. G., *Spectrochim. Acta*, **19**, 401 (1963).
23. McKedwn, A. and Hibbard, R., *Anal. Chem.*, **28**, 1490 (1956).
24. Ware, W. R., *J. Phys. Chem.*, **66**, 455 (1962).
25. Birks, J. B. and Aladekomo, J. B., *Photochem. Photob.*, **2**, 415 (1963).
26. Weinreb, A., *J. Chem. Phys.*, **27**, 133 (1957).
27. Birks, J. B. and Cameron, A. J. W., *Proc. Phys. Soc. (London)*, **72**, 53 (1958).

RESUMO

Estuda-se o espectro de emissão de soluções de pireno em ciclo-hexano, para soluções contendo oxigénio dissolvido e para soluções sem oxigénio. Os resultados obtidos mostram que a razão entre as intensidades do excímero e monómero no pireno são independentes do comprimento de onda da radiação ultravioleta usada para excitação, mesmo nos casos em que há transferência de energia do solvente para o soluto. Estuda-se o efeito do oxigénio como agente de extinção da fluorescência excimérica e monomérica no pireno. Mostra-se que a constante de extinção para o excímero do pireno é maior do que a constante de extinção para o monómero.

NOTAS

CONTRIBUIÇÃO PARA A INTERPRETAÇÃO DO ESPECTRO DE MASSA DE ÓXIDO DE DIAZOTO (^{15}N).

I — INTRODUÇÃO

É conhecida a importância da técnica de marcação de moléculas com isótopos, a fim de esclarecer problemas de estruturas ou mecanismos de reacções. Quando o isótopo usado é estável, a espectrometria de massa apresenta-se como meio muito conveniente para fazer o seu estudo. A presença de um determinado isótopo em abundância superior à natural numa molécula tem necessariamente de modificar o respectivo espectro de massa, visto que a massa de determinada partícula — molécula ou fragmento resultante do impacto electrónico — aumenta quando um átomo leve

é substituído por um seu isótopo pesado. Essa modificação depende de vários factores, por exemplo, do número de átomos do isótopo marcador, e muito especialmente da sua localização na molécula. Cada caso particular tem, por isso, de ser estudado isoladamente.

As medidas de abundâncias isotópicas por espectrometria de massa permitem-nos tirar conclusões de natureza, quer qualitativa, quer quantitativa, mas apresentam algumas dificuldades, por vezes difíceis de resolver, como, por exemplo, a possibilidade de haver efeitos de discriminação em relação às várias massas, para o que a própria geometria do aparelho utilizado pode ser um factor importante. Para fins comparativos, partindo do princípio de que a fragmentação é sempre do mesmo tipo num dado aparelho, verifica-se que algumas destas dificuldades não têm praticamente uma importância apreciável.

Neste trabalho apresentam-se as conclusões a que se chegou ao fazer o estudo de espectros de massa de N_2O e ^{15}NNO , e de misturas destes dois compostos, procurando interpretar o mecanismo da fragmentação destas moléculas baseando-nos sobretudo em medidas de abundâncias isotópicas.

II — PARTE EXPERIMENTAL

Fizeram-se espectros de massa de amostras de óxido de diazoto fornecido por British Oxygen Company (Medical Division), contendo 99,8-99,9% de N_2O , e de uma outra fornecida pela Sociedade Portuguesa do Ar Líquido, de pureza superior a 99,5%, previamente purificada por condensação com ar líquido e libertação dos gases não condensáveis a essa temperatura.

O óxido de diazoto (^{15}N) foi preparado e purificado segundo o processo descrito num trabalho anterior (1), por decomposição térmica de nitrato de amónio contendo 34,7% de ^{15}N no ião amónio. Fizeram-se espectros de massa de amostras obtidas em operações distintas. Analisaram-se também misturas de N_2O e ^{15}NNO , que se deixaram equilibrar durante cerca de oito dias.

Cada amostra foi analisada pelo menos duas vezes, e os valores encontrados para os diferentes picos não diferiram geralmente mais do que 1% em relação ao respectivo pico.

Na tabela I apresentam-se os valores das abundâncias relativas dos vários iões positivos presentes em cada amostra, depois de normalizados. Na fig. 1 estão representados os espectros de massa que correspondem

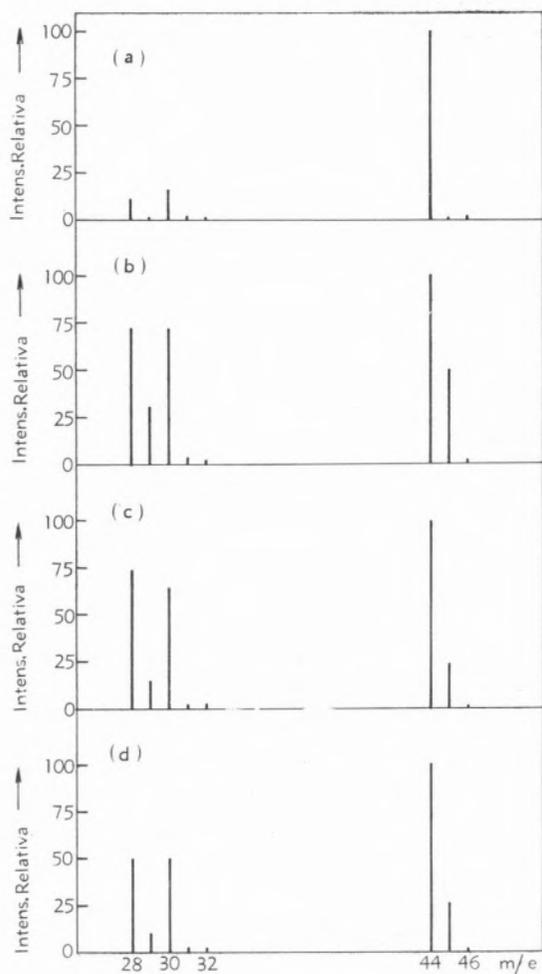


Fig. 1 — Espectros de massa de (a) N_2O , (b) ^{15}NNO , (c) e (d) $^{15}NNO + N_2O$ (em proporções diferentes).

a estes valores, e onde mais facilmente se podem observar as modificações introduzidas no espectro de massa devido à presença de ^{15}N em abundância superior à normal.

Só se encontram representados os picos mais intensos, correspondentes aos iões em que existe azoto ou oxigénio ou ambos.

III — RESULTADOS E DISCUSSÃO

Referências à estrutura do óxido de diazoto (^{15}N) preparado segundo o processo que se utilizou, levam à conclusão de que na decomposição térmica do nitrato de amónio enriquecido em ^{15}N no ião amónio, ou seja, $^{15}NH_4NO_3$ se deve formar ^{15}NNO , isto é, com o ^{15}N na posição terminal (2) (3) (4) (5).

Ao fazer o espectro de massa do óxido de diazoto, observa-se o aparecimento de picos correspondentes a iões de m/e igual a 28, 29 e 30, o que indica que houve fragmentação da molécula. As duas maneiras mais prováveis de fragmentação correspondem à cisão por 1 ou 2,



em que se formam diferentes fragmentos. Dados termodinâmicos tirados da literatura (8) permitem calcular as energias envolvidas em cada um dos dois processos considerados, que são as seguintes:



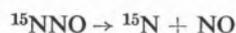
Estes valores mostram que o processo (b) deve ser mais favorecido, embora não seja de excluir a possibilidade de o processo (a) se dar também.

Contudo, ao fazer o espectro de massa do óxido de diazoto (^{15}N) ^{15}NNO , observa-se o aparecimento de um pico de m/e = 31, devido a $^{15}NO^+$, cuja formação não pode ser explicada por nenhum dos dois processos simples acima indicados. De facto, no

Tabela I

m/e	ião	N_2O (a)	^{15}NNO (b)	$N_2O + ^{15}NNO$ (c)	$N_2O + ^{15}NNO$ (d)
14	N^+	2,50			
15	$^{15}N^+$	0,15			
16	O^+	1,38			
⋮					
28	$^{14}N^{14}N^+$	10,69	72,76	74,42	50,04
29	$^{14}N^{15}N^+$	0,08	30,96	15,53	10,27
30	$^{15}N^{15}N^+$	15,50	72,72	64,76	49,78
	NO^+				
31	$^{15}NO^+$	0,053	2,82	1,76	1,73
32	O_2^+	0,32	2,01	1,76	1,63
⋮					
44	N_2O^+	100,00	100,00	100,00	100,00
45	$^{15}NNO^+$	0,78	49,69	23,65	25,45
	$N^{15}NO^+$				
46	$^{15}N^{15}NO^+$	0,21	1,15	0,57	0,43

composto preparado, o isótopo marcador está localizado na posição terminal, e a formação conjunta de $N^{15}NO$ não deve ultrapassar a proporção correspondente à abundância natural de ^{15}N . Sendo assim mesmo que o processo (a) de fragmentação se verificasse, no espectro não deveria aparecer um pico de $^{15}NO^+$ mais intenso que o correspondente à abundância natural do ^{15}N , visto que todo o isótopo marcador ficaria no outro fragmento:



Os dados experimentais mostram que isso não acontece, visto que a abundância de ^{15}N no NO, calculado para as amostras contendo o composto marcado, é muito superior ao valor da abundância natural, como está indicado na tabela III.

O outro processo de fragmentação indicado (b), que é, por sua vez, o mais provável, embora não leve diretamente à formação de $^{15}NO^+$, permite-nos explicar o seu aparecimento, como se indica mais adiante.

Para calcular a abundância isotópica de ^{15}N em NO foi preciso fazer a discriminação do pico 30, correspondente aos iões $^{15}N^{15}N^+$ e NO^+ , atendendo a que entre as espécies $^{14}N^{14}N$, $^{15}N^{14}N$ e $^{15}N^{15}N$, se estabelece um equilíbrio da forma:



cuja constante é 4 à temperatura ambiente (6).

Fizeram-se também as correções devidas às contribuições dos picos 28 e 29 para o pico 30⁽¹⁾ (6) e (7). Os valores calculados depois de feitas essas correções encontram-se na tabela II.

Tabela II

m/e = 30	N_2O	^{15}NNO	$N_2O + ^{15}NNO$ (c)	$N_2O + ^{15}NNO$ (d)
$^{15}N^{15}N^+$	0,24	3,17	0,76	0,50
NO^+	15,26	69,55	64,00	49,28

Calculou-se em seguida a abundância isotópica de ^{15}N em NO. Calculou-se também em N_2 e N_2O para os quais, em cada amostra, a abundância isotópica

é sensivelmente a mesma. Os valores encontrados estão resumidos na tabela III.

Tabela III

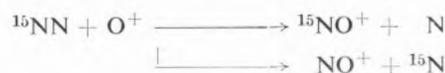
	abundância isotópica em		
	N_2	N_2O	NO
N_2O	$3,77 \cdot 10^{-3}$	$3,89 \cdot 10^{-3}$	$3,40 \cdot 10^{-3}$
^{15}NNO	$1,73 \cdot 10^{-1}$	$1,67 \cdot 10^{-1}$	$0,39 \cdot 10^{-1}$
$^{15}NNO + N_2O$ (c)	$0,93 \cdot 10^{-1}$	$0,94 \cdot 10^{-1}$	$0,27 \cdot 10^{-1}$
$^{15}NNO + N_2O$ (d)	$0,91 \cdot 10^{-1}$	$0,99 \cdot 10^{-1}$	$0,34 \cdot 10^{-1}$

Os resultados da tabela III indicam que a abundância de ^{15}N em NO tem aproximadamente o valor da abundância natural no óxido de diazoto não enriquecido em ^{15}N , mas é muito superior quando há enriquecimento da molécula neste isótopo.

O aparecimento do pico devido a $^{15}NO^+$ pode ser explicado supondo que, quando se analisa no espectrómetro de massa o óxido de diazoto, se dá uma fragmentação da molécula, seguida de rearranjo por colisão. Este processo, que consiste na formação de iões por colisão de moléculas neutras com outros iões, irá, neste caso, envolver os fragmentos neutros e os iões provenientes da fragmentação mais provável, isto é, aquela em que é destruída a ligação azoto-oxigênio. O mecanismo correspondente pode esquematizar-se do seguinte modo:



Por colisão de ^{15}NN com O^+ , resultaria:



⁽¹⁾ Ao calcular as contribuições do pico 28 para os picos 29 e 30, consideramos que o azoto natural consiste em ^{14}N e ^{15}N na razão de $1:3,8145 \cdot 10^{-3}$; atendemos também às proporções relativas de $^{14}N^{14}N$, $^{15}N^{14}N$ e $^{15}N^{15}N$ obtidas nos espectros de N_2O e que são $1:7,6 \cdot 10^{-3} : 1,5 \cdot 10^{-5}$, desprezando unicamente a correção devida a este último valor, por ser demasiado pequeno.

Calculando, a partir de dados termodinâmicos conhecidos (8), o calor da reacção

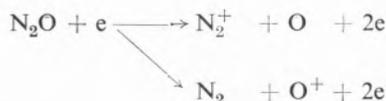


encontra-se $\Delta H = -35$ Kcal/mole. A reacção de recombinação, sendo fortemente exotérmica, é, portanto, altamente provável.

O processo por colisão sugerido permite explicar, não só o aparecimento de um pico devido a $^{15}\text{NO}^+$ no espectro de massa do composto marcado, mas também que, embora por fragmentação da molécula se forme O^+ , o pico correspondente a $m/e = 16$ seja pouco intenso, ao contrário do que seria de esperar.

Este raciocínio é extensivo à molécula de óxido de diazoto não marcada. Neste caso o pico 30 de NO^+ pode supor-se formado por simples fragmentação da molécula por impacto electrónico: contudo, enquanto que a fragmentação que leva à formação de NO^+ segundo um processo directo parece ser muito improvável, o pico 30 devido a NO^+ é muito intenso, como pode observar-se na tabela II.

A grande percentagem de iões NO^+ que vai dar origem ao pico intenso de massa 30 parece, portanto, poder ser interpretada pelo mesmo processo de colisão sugerido, que iria envolver moléculas N_2 e iões O^+ provenientes da fragmentação mais provável da molécula, de acordo com o seguinte esquema:



AGRADECIMENTOS

Agradece-se ao Dr. M. F. Laranjeira, director do Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa, ter permitido fazer alguns espectros de massa no aparelho aí existente, e à Sociedade Portuguesa do Ar Líquido a oferta de uma amostra de óxido de diazoto.

BIBLIOGRAFIA

1. Almoester, M. A. B., «Tese de Doutoramento», Univ. Lisboa, 1956.
2. Friedman, L. e Bigleisen, J., *J. Chem. Phys.*, **18**, 1325 (1950).
3. Kummer, J. T., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2559 (1947).
4. Richardson, W. S. e Wilson, E. B., *J. Chem. Phys.*, **18**, 694 (1950).
5. Kretzschmar, Z. *Anorg. Allgem. Chem.*, **219**, 17 (1934).
6. Beynon, J. H., «Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry», Elsevier, London, 1960.
7. Hill, H. C., «Introduction to Mass Spectrometry», Heyden, London, 1966.
8. Vedeneyev, V. I. *et al.*, «Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities», E. Arnold, London, 1966.

MARIA ALZIRA B. ALMOSTER M. FERREIRA

Faculdade de Ciências
Universidade de Lisboa.

ISOLAMENTO E ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DE UM ALCALÓIDE DA «CONOPHARYNGIA LONGIFLORA» STAPF

Ao pretender fazer-se o estudo das raízes da *Conopharyngia longiflora* proveniente da Guiné Portuguesa, assinalou-se a presença de alcalóides.

As características espectrais observadas revelaram tratar-se de alcalóides derivados do indol. O facto não surpreende, visto que, em outras espécies do género *Conopharyngia* (*C. durissima*, *C. pachysiphon*), a presença de alcalóides com aquele núcleo foi também verificada.

Assim, U. RENNER *et al.* (1) isolaram da *Conopharyngia durissima* Stapf. os alcalóides: isovoacangina, conofaringina, conodurina, conoduramina, alcalóide E.

Da *Conopharyngia pachysiphon* foi descrito o alcalóide conofaringina.

J. J. DUGAN *et al.* (2) isolaram também vários alcalóides indólicos: voacangina, voacristina, conofaringina, voacamina, voacorina, 18'-decarbometoxi-voacamina e vobtusina, duma amostra de *Conopharyngia longiflora* Stapf. da Costa do Marfim.

O estudo espectrofotométrico de um dos alcalóides isolado da *Conopharyngia longiflora* Stapf. da Guiné Portuguesa permite admitir tratar-se da isovoacangina, cuja presença não foi, todavia, assinalada na espécie oriunda da Costa do Marfim.

Devido à exiguidade do material disponível, não foi possível fazer-se um estudo mais pormenorizado dos alcalóides, mas pretende-se prosseguir nesta investigação, pois a diferença observada deve poder-se explicar pela influência do factor geográfico na composição química da espécie.

PARTE EXPERIMENTAL

PESQUISA DE ALCALÓIDES

Adicionaram-se 50 ml da mistura éter-clorofórmio (3:1) a 10 g de pó de raízes, depois de humedecido com amónia a 50%.

Após 48 horas em contacto, decantou-se o solvente e ensaiaram-se os reagentes gerais dos alcalóides (Dragendorff, Mayer, Hager, ácido silicotúngstico), verificando-se resultados positivos com todos eles.

EXTRACÇÃO DOS ALCALÓIDES

Para a obtenção dos alcalóides, utilizou-se o método baseado numa extracção pelo metanol acidificado com ácido acético (1).

Eliminaram-se, por filtração, os produtos secundários dificilmente solúveis e, da solução aquosa purificada, foram depois extraídos os alcalóides com éter e clorofórmio.

ISOLAMENTO DE UM ALCALÓIDE

Ensaio prévios de cromatografia em camada delgada, utilizando como adsorvente a alumina e como desenvolvimento o acetato de etilo, mostraram, depois de revelação feita com o reagente de Dragendorff modificado, o aparecimento de várias manchas. Conclui-se, portanto, da existência de vários alcalóides no material em estudo.

Tentou-se, seguidamente, o isolamento desses alcalóides submetendo uma das fracções do extracto alcalóidico à cromatografia através duma coluna de alumina. A coluna foi preparada com 30 g de óxido de alumínio normalizado p. a. 1097 MERCK, visto que se partiu apenas de 1 g de extracto. Dessa coluna, eluída com vários solventes, recolheram-se 44 fracções, como segue:

Fracções	Dissolvente
1 — 6	éter petróleo-benzeno 1:1
7 — 8	benzeno
9 — 12	benzeno
13 — 18	benzeno
19 — 21	éter-benzeno 1:9
22 — 28	éter-benzeno 1:9
29 — 32	éter-benzeno 1:9
33 — 38	éter-benzeno 1:1
39 — 41	éter
42 — 44	metanol

As fracções 7 e 8 foram posteriormente submetidas a novos ensaios cromatográficos. Ensaiou-se a cromatografia em camada delgada, utilizando-se, como adsorvente, quer alumina, quer sílica e, como desenvolvimento, a mistura de acetato de etilo-clorofórmio 1:1. Todos os cromatogramas obtidos apresentavam apenas uma mancha com o reagente de Dragendorff, donde parece poder concluir-se que essas fracções contêm um só alcalóide. Resultados semelhantes foram obtidos com cromatografia em papel. Utilizou-se o papel Whatman n.º 1 e o sistema Partridge (butanol-ácido acético-água 4:1:5).

ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO DO ALCALÓIDE ISOLADO

O alcalóide isolado, como se descreve anteriormente, cristalizou em metanol e procedeu-se ao estudo dos espectros ultravioleta e infravermelho, numa tentativa de identificação.

O exame espectral na região ultravioleta (dissolvente: etanol MERCK; aparelho: HILGER & WATTS) originou uma curva de absorção com uma semelhança muito significativa com o espectro de absorção da isovoacangina. Com efeito, o espectro de absorção registado mostra que a substância apresenta um máximo absoluto de absorção localizado em 227 m μ , um mínimo em 258 m μ , um máximo relativo em 295 m μ e uma inflexão bem marcada entre 284 e 288 m μ .

Ainda que o espectro do alcalóide em estudo não seja totalmente sobreponível ao da isovoacangina — o espectro deste alcalóide fornecido por A. SANDOVAL (3) apresenta um máximo absoluto em 227 m μ e um máximo relativo em 299 m μ . — a semelhança das duas curvas sugere-nos a identidade dos dois compostos.

Observaram-se também algumas diferenças quanto aos valores de ϵ (absorvência específica molar $\epsilon = \frac{As}{dxc}$).

Enquanto que esse valor é muito aproximado nos máximos relativos das duas curvas, já apresenta uma diferença mais acentuada nos valores absolutos. Estas divergências parece poderem atribuir-se a uma purificação imperfeita do produto em estudo.

Para um maior esclarecimento da natureza da substância, procedeu-se também ao seu estudo espectral na região do infravermelho (solvente: K Br; $c \approx 1$ mg/K Br; aparelho: PERKIN ELMER).

O espectro obtido mostra a existência duma banda forte NH em 3 340 cm $^{-1}$, uma banda forte característica do ester — COOCH $_3$ em 1 720 cm $^{-1}$; uma banda correspondente ao grupo éter — OCH $_3$ em 1 238 cm $^{-1}$, também forte; e uma banda de insaturação.

Estes elementos não identificam por completo o alcalóide, pois são comuns a outros isolados do género *Conopharyngia*.

Contudo, a observação minuciosa do espectro mostra acentuadas semelhanças com o da isovoacangina, que se revelam, por exemplo, pelo aparecimento de bandas de igual intensidade em 1 625 cm $^{-1}$; 1 150 e 1 158 cm $^{-1}$; e 1.000 cm $^{-1}$.

O espectro da isovoacangina utilizado para comparação é o indicado por U. RENNER *et al.* (1).

Considerando os resultados obtidos, e, evidentemente, com as limitações impostas pela pequeníssima quantidade de substância de que se dispunha e, ainda, pela conseqüente imperfeita purificação do produto, parece poder-se concluir da existência do alcalóide indólico isovoacangina nas raízes da *Conopharyngia longiflora* Stapf. da Guiné Portuguesa.

BIBLIOGRAFIA

1. Renner, U., Prins, D. A. e Stoll, W. G., *Helv. Chim. Acta*, **42**, 1572-1581 (1959).
2. Dugan, J. J., Hesse, M., Renner, U. e Schmid, H., *Helv. Chim. Acta*, **50** (1), 60-67 (1967).
3. Sandoval, A., «Physical data of indole and dihydroindole alkaloids», Lilly Research Laboratories, Indianapolis, 1961.

M. HELENA LOPES

Faculdade de Ciências — Porto



Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente, continuando no próximo número da *Revista Portuguesa de Química*.

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (I)

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

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

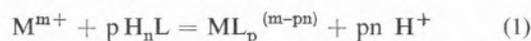
Na primeira parte deste trabalho examina-se o problema das ligações π metal-ligando e o tipo de evidência experimental que tem sido apresentado para apoiar a hipótese da sua formação. Em particular, discute-se a possibilidade de demonstrar a ocorrência destas ligações a partir dos valores das constantes de estabilidade de complexos onde elas possam existir. Para estruturar o método da análise dos resultados experimentais revêem-se sucintamente os fundamentos da teoria das correlações extra-termodinâmicas de energia livre e considera-se em pormenor o caso particular da equação de HAMMETT e de outras equações formalmente análogas a esta.

INTRODUÇÃO

ASPECTO GERAL DO PROBLEMA

ÂMBITO DO PRESENTE TRABALHO

Os complexos formados pelos iões metálicos com ligandos orgânicos ou inorgânicos apresentam, em geral, novas propriedades, muitas vezes com importância analítica. Qualquer discussão destas propriedades com vista ao seu aproveitamento prático tem de ter em conta tanto as características directamente utilizáveis das várias espécies, como sejam o seu espectro de absorção, o seu grau de solubilidade em solventes orgânicos, etc., como a posição de equilíbrio na respectiva reacção de formação:



Este factor é particularmente importante nos problemas relativos à sensibilidade e especificidade de reacções de identificação, bem como em todas as questões relacionadas com o doseamento complexométrico dos metais.

Torna-se, portanto, indispensável saber como variará a constante de equilíbrio da reacção (1) quando variam as características do metal M e do ligando L, ou as condições do meio em que a reacção se dá. Um dos principais objectivos da moderna Química Analítica teórica é, assim, a previsão destas variações com base nas propriedades particulares das espécies intervenientes, como sejam o estado de oxidação, dimensões, configuração electrónica, energias de ionização e electronegatividade, no que se refere ao elemento central, e basicidade, número e tipo de átomos doadores, polarizabilidade e estereoquímica, no que se refere aos ligandos. Em alguns dos nossos trabalhos anteriores examinámos algumas destas características e, em particular, o problema da formação de ligações duplas entre metais e ligandos, quando o metal actua não só como receptor mas também como doador de pares electrónicos.

Estas ligações provocam uma estabilização adicional dos complexos, que necessariamente se reflecte no valor da constante de equilíbrio da reacção (1); este facto teria, só por si, significado analítico, mas acontece ainda

que muitos dos processos colorimétricos de doseamento dos metais têm por base reagentes cuja característica mais notável é exactamente a de poderem actuar como receptores de electrões. Citamos, ao acaso, o 2,2'-dipiridil, a 1,10-fenantrolina, a 8-hidroxiquinolina e muitos outros de uso comum no laboratório. Por outro lado, existem também diversos metais cujo comportamento químico em solução está profundamente ligado à possibilidade de actuarem como doadores de pares electrónicos, como, por exemplo, o paládio, o ouro e a platina.

O reconhecimento do mecanismo microscópico determinante da reacção que se procura utilizar para fins analíticos conduz normalmente a melhoramentos nos reagentes e nos métodos; assim, por exemplo, a introdução de dois grupos fenilo nas posições 4 e 7 da 1,10-fenantrolina quase duplica o coeficiente de extinção molar do complexo respectivo com o ferro (II), porque o aumento do sistema de ligações conjugadas do ligando facilita a doação dos pares electrónicos do metal.

Os casos citados, entre muitos outros possíveis, permitem compreender o interesse suscitado por este problema e justificam as diversas tentativas que têm sido feitas para detectar a ocorrência das ligações π metal-ligando, quer através de técnicas instrumentais especializadas, quer por simples análise das constantes de estabilidade dos complexos onde essas ligações têm probabilidade de existir.

Foi este o caminho que seguimos em alguns dos nossos trabalhos, tendo, para o efeito, sugerido a introdução de um parâmetro — S_f — definido de tal modo que mede efectivamente a estabilização adicional causada pela formação de ligações π . Este parâmetro, não obstante possuir sentido físico e constituir um melhoramento em relação a outros propostos anteriormente, está sujeito a um certo número de restrições que limitam o seu emprego.

Teoricamente, porém, pode prever-se que algumas destas restrições desaparecem se se considerarem reacções de complexação de um só metal com uma série de ligandos de estrutura semelhante.

Ao tentar verificar esta ideia estudando reacções de piridinas substituídas com a prata (I), notámos que o factor cuja introdução havíamos sugerido era uma função linear do parâmetro σ de HAMMETT, e que a equação que exprimia esta função era formalmente análoga à proposta por este autor.

A equação de HAMMETT nunca tinha sido aplicada às reacções de complexação até ao momento em que publicámos os nossos primeiros resultados e, de um modo geral, não se considerava aplicável a este caso; trata-se, porém, de um problema cuja resolução tem o maior interesse, não só porque se consegue deste modo uma unidade formal entre estas reacções e muitas outras tipicamente orgânicas, mas também porque aquela equação permite previsões bastante rigorosas de constantes de equilíbrio, a partir de um número reduzido de dados experimentais.

Os nossos trabalhos desenvolveram-se, assim, com o duplo propósito de generalizar a aplicação da equação de HAMMETT às reacções de complexação e de utilizar as correlações $S_f - \sigma$ para demonstrar a ocorrência de ligações π metal-ligando em certos complexos; na presente Dissertação revêem-se os aspectos teóricos relacionados com ambos os temas e apresentam-se os resultados obtidos em alguns casos práticos.

O texto está organizado de acordo com esta ideia e assim, no primeiro capítulo, analisam-se sumariamente os métodos de determinação e o significado das variações de entalpia e entropia nas reacções de formação de complexos; no segundo capítulo examina-se o problema das ligações π metal-ligando e descrevem-se os métodos propostos para demonstrar a sua existência a partir de valores de constantes de estabilidade; no terceiro capítulo expõe-se a teoria das correlações termodinâmicas de energia livre, deixando-se deliberadamente de parte o estudo da influência das variações do meio na energia livre reaccional; no quarto capítulo discutem-se os diferentes efeitos causados por substituintes em núcleos aromáticos e apresenta-se a dedução da equação de HAMMETT, salientando o significado dos seus parâmetros característicos e revendo as suas limitações e generalizações; o quinto capítulo contém todo o material referente à aplicação desta equação às reacções de complexação, incluindo a dedução das expressões adequadas, análise de casos concretos e crítica dos resultados obtidos; no sexto e último capítulo retoma-se o problema das ligações π metal-ligando, revendo criticamente o progresso conseguido neste trabalho e as limitações do novo método proposto.

Deve dizer-se que o tratamento dos aspectos teóricos não pretende ser exaustivo e que se pressupõem conhecidos os princípios gerais da química dos compostos de coordenação.

Salvo indicação em contrário, consideram-se as reacções estudadas como tendo lugar em solução aquosa.

A constante de equilíbrio global, correspondendo à reacção $M + n L = ML_n$ será, evidentemente,

$$\beta_n = K_1 \cdot K_2 \dots K_n$$

Segundo os valores relativos de K_1, K_2, \dots, K_n , os complexos ML, ML_2, \dots , podem coexistir em solução, o que complica bastante os cálculos, tanto das próprias constantes de equilíbrio (designadas habitualmente por «constantes de estabilidade») como das variações de entalpia de que estamos tratando.

Há que efectuar, nestes casos, uma série de medidas dos calores de mistura de soluções de sais do metal M e do ligando L em concentrações variáveis, sendo necessário conhecer os calores de diluição dessas soluções para corrigir os valores experimentais obtidos.

O calor de mistura corrigido é uma média ponderada dos calores de formação dos vários complexos, o que se pode representar pela equação

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H}^\circ &= \alpha_1 \Delta H_1^\circ + \alpha_2 \Delta H_2^\circ + \dots + \alpha_n \Delta H_n^\circ = \\ &= \sum_i \alpha_i \Delta H_i^\circ \end{aligned} \quad 1.7$$

em que $\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_n$ são as fracções dos complexos ML, ML_2, \dots, ML_n presentes em solução e $\Delta H_1^\circ, \Delta H_2^\circ, \dots, \Delta H_n^\circ$ os respectivos calores de formação no estado de referência.

Como

$$\beta_i = [ML_i] / [M] [L]^i,$$

será

$$\alpha_i = \beta_i [L]^i / \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i$$

e, após algumas transformações simples, obtém-se

$$\begin{aligned} \overline{\Delta H}^\circ &= (\beta_1 \Delta H_1^\circ [L] + \beta_2 \Delta H_2^\circ [L]^2 + \dots + \\ &+ \beta_n \Delta H_n^\circ [L]^n) / (\beta_1 [L] + \\ &+ \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n) \end{aligned}$$

ou

$$\overline{\Delta H}^\circ = \frac{\sum_{i=1}^n \beta_i \Delta H_i^\circ [L]^i}{\sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i} \quad 1.8$$

sendo β_i a constante de estabilidade global da espécie ML_i .

Os valores de $\Delta H_1^\circ, \Delta H_2^\circ, \dots$, podem então calcular-se, se dispusermos de tantos valores experimentais de calores de mistura para diferentes concentrações de ligando

quantos os complexos que se formam. Deverão conhecer-se também, como é óbvio, as respectivas constantes de estabilidade e a concentração $[L]$ de ligando livre em cada ensaio.

As variações de entropia nas reacções de complexação obtêm-se depois por diferença, utilizando a equação 1.2; podem também obter-se por um método de cálculo análogo ao descrito para as variações de entalpia, a partir da equação

$$\frac{d \Delta G^\circ}{dT} = - \Delta S^\circ \quad 1.9$$

Este processo enferma, porém, dos mesmos defeitos já apontados antes e não tem sido muito utilizado.

1.2 — SIGNIFICADO DAS FUNÇÕES TERMODINÂMICAS NAS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

Das expressões 1.1 e 1.2 infere-se que a formação de complexos é favorecida por variações de entalpia negativas e por variações de entropia positivas; vejamos, em maior pormenor, as causas destas variações.

a) Variações de entropia nas reacções de complexação. As variações de entropia nas reacções de formação de complexos, que, segundo ROSSOTTI (1a), designaremos por entropias ligacionais, podem ser devidas a:

1. Diminuição do número de partículas «livres» em virtude da reacção de complexação;
2. Variações na solvatação total dos reagentes e dos produtos de reacção;
3. Conversão da energia translacional das partículas reagentes (e também de energia rotacional, no caso de ligandos poliatômicos) em energia vibracional e rotacional das espécies complexadas.

A primeira causa conduz sempre a variações de entropias negativas e, portanto, desfavoráveis, contrariando a reacção de complexação; é o que se passa em fase gasosa, onde o número total de partículas necessariamente diminui.

A segunda causa poderá ocasionar variações de entropia positivas ou negativas, consoante os produtos da reacção forem menos ou mais solvatados que os reagentes. Assim, com ligandos polidentados obtêm-se normalmente variações positivas, pois, ao ocuparem as diversas posições em torno do metal, aqueles ligandos expulsam várias moléculas de água da respectiva esfera de coordenação primária. Também nos casos em que a formação dos complexos envolve uma neutralização parcial das cargas das partículas reagentes os produtos da reacção são menos solvatados e as variações de entropia são positivas. Com ligandos neutros estas variações são bastante menos acentuadas.

A conversão de energia translacional das partículas reagentes em energia vibracional e rotacional das espécies complexadas conduz normalmente a uma variação de entropia negativa, contrária à formação de complexos.

É um efeito claramente distinto dos anteriores quando os ligandos são polidentados, sendo por vezes um factor crítico na determinação da estabilidade relativa de certas espécies.

b) Variações de entalpia nas reacções de complexação. As variações de entalpia nas reacções de complexação derivam essencialmente da energia de interacção entre os elementos centrais e os ligandos, que pode decompor-se em três fracções hipotéticas (2):

1. Energia da interacção electrostática, do tipo ião-ião ou ião-dipolo: W ;
2. Energia de estabilização do campo dos ligandos: E ;
3. Energia das ligações covalentes σ e π : C .

A variação de entalpia ΔH° pode considerar-se a soma destas contribuições, embora na prática elas não sejam realmente independentes:

$$\Delta H^\circ = W + E + C \quad \text{I.10}$$

A energia da interacção electrostática W pode calcular-se facilmente conhecendo a carga das partículas, as suas dimensões, o seu momento dipolar e a sua polarizabilidade (3-6); muitas vezes este cálculo basta para explicar correctamente os valores experimentais das variações de entalpia em algumas reacções, particularmente as dos catiões com configuração electrónica de gás-inerte, para os quais o valor de E é nulo e o de C certamente muito baixo (2).

A energia de estabilização do campo dos ligandos — E — pode obter-se a partir dos espectros de absorção

dos complexos simétricos desses ligandos (7). É nula para iões dos tipos d^0 , d^5 (campo fraco) e d^{10} , dependendo, nos outros casos, da intensidade do campo do ligando considerado e do tipo da estrutura do complexo. Esta energia resulta da remoção da degenerescência dos orbitais d nos elementos centrais, por acção do campo eléctrico dos ligandos; a análise pormenorizada deste efeito está, contudo, fora do âmbito do presente trabalho, pelo que nos limitamos à sua simples indicação.

Resta-nos referir a energia das interacções covalentes — C —, cujo cálculo não é possível, dada a diversidade de factores que nela podem influir. De resto, esta energia é, sob o ponto de vista teórico, a grandeza de interesse que se procura obter no estudo termodinâmico das reacções de complexação; deduz-se, pois, a partir dos valores das entalpias ligacionais, e não estes a partir daquela.

Deve, no entanto, notar-se que necessitamos, para esse fim, de valores de ΔH° referentes à reacção em fase gasosa, enquanto que os valores experimentais se referem a reacções em solução e representam, portanto, as variações energéticas resultantes da substituição de moléculas de água pelo ligando considerado. O mesmo, aliás, acontece com a energia de estabilização do campo de ligandos, se for determinada para espécies em solução aquosa.

A entalpia ligacional referente à reacção $M_{(g)} + L_{(g)} = ML_{(g)}$ pode, em princípio, calcular-se por meio de um ciclo termodinâmico do tipo BORN-HABER, bastando para tal introduzir os calores de hidratação do ião metálico, do ligando e do próprio complexo; deve, porém, dizer-se que se conhecem poucos destes valores e que a sua determinação é bastante difícil. De qualquer modo, como para muitos fins é suficiente conhecer as variações energéticas que se verificam quando numa reacção geral de complexação se faz variar o metal M ou o ligando L , poderemos utilizar valores de energias livres, entalpias e entropias ligacionais em solução, tendo, no entanto, presentes as limitações que resultam deste modo de proceder.

REFERÊNCIAS GERAIS:

- F. J. C. Rossotti: «The thermodynamics of metal ion complex formation in solution», em «Modern Coordination Chemistry» — ed. J. Lewis e R. Wilkins — Interscience, Londres, 1960.
- M. Jones: «Elementary Coordination Chemistry», Prentice Hall, Englewood Cliffs, N. J., 1964.

CAPÍTULO II

A FORMAÇÃO

DE LIGAÇÕES π METAL-LIGANDO2.1 — A OCORRÊNCIA DE LIGAÇÕES π METAL-LIGANDO

A teoria clássica de LEWIS sobre os compostos de coordenação considerava-os como resultantes de reacções do tipo ácido-base, em que o metal, receptor de pares electrónicos, actuava como ácido e o ligando, doador de pares electrónicos, actuava como base.

Na realidade o problema não é assim tão simples e a avaliação correcta da energia das interacções covalentes tem de ter em conta, como vimos, o carácter parcialmente iónico da maioria das ligações químicas, o efeito do campo eléctrico dos ligandos e a possibilidade de formação de ligações duplas entre estes e os metais.

A dar-se esta última hipótese, há que distinguir ainda entre duas possibilidades; ou a ligação π adicional deriva da coalescência lateral de orbitais ocupados do ligando com orbitais vagos do metal ou de orbitais vagos dos ligandos com orbitais ocupados do metal. O primeiro caso é relativamente restrito, mas existem alguns exemplos bem documentados, como o do complexo $(\text{CH}_3)_2\text{B} \leftarrow \text{N}(\text{CH}_3)_2$ (8) e o dos oxo-catiões dos elementos de transição mais leves, por exemplo, de Ti(IV) e do V(V) (9.10). Neste trabalho interessa-nos porém, fundamentalmente, o caso em que o metal actua como doador de electrões, fenómenos que só muito recentemente despertou a atenção dos químicos e sobre o qual existem apenas alguns trabalhos dispersos na literatura, tornando aconselhável uma breve revisão para melhor situar o problema.

A ideia das ligações duplas metal-ligando foi inicialmente proposta por LINUS PAULINO, para explicar um certo número de discrepâncias verificadas nos ciano-complexos e nos carbonilos e nitrosilos metálicos (11). Na verdade, em todos estes compostos as distâncias metal-átomo doador são mais curtas do que seria de esperar se existisse apenas uma ligação simples entre aquelas espécies e PAULINO postulou que o metal poderia efectuar uma retrodoação de pares electrónicos ao ligando, formando-se ligações π a reforçar as ligações simples originais. Esta retrodoação seria o processo pelo qual o metal se libertava do excesso de carga

negativa acumulada sobre ele devido à aceitação de pares electrónicos do ligando, conseguindo-se assim uma neutralidade efectiva do elemento central a que PAULINO atribuiu a especial estabilidade dos compostos considerados.

PHILLIPS, HUNTER e SUTTON utilizaram o mesmo argumento para explicar os baixos momentos dipolares e as reduzidas distâncias interatómicas verificadas nos complexos dos fosfina-óxidos (12) e CALVIN e WILSON explicaram análogamente a elevada estabilidade dos complexos das β -dicetonas (13).

O conceito de ligação π metal-ligando foi depois comentado e desenvolvido por SFRKIN e DYATKINA (14), mas só alguns anos mais tarde voltou a atrair as atenções gerais, após os trabalhos de CHATT e colaboradores sobre as afinidades de um grupo de ligandos (PCl_3 , PF_3 , $\text{CH}_2 = \text{CH}_2$ e CO) para com o trifluoreto de boro e com o cloreto de platina (II) (15, 16); na verdade, embora o trifluoreto de boro seja um dos ácidos de LEWIS mais fortes que se conhecem, não forma complexos estáveis com os ligandos indicados, contrariamente ao que acontece com o cloreto de platina (II), que é um ácido de LEWIS relativamente fraco.

BUSH verificou ainda que, embora o trifluoreto de azoto seja melhor doador de pares electrónicos que o trifluoreto de fósforo, a ajuizar pelo seu comportamento em relação ao trifluoreto de boro, também não forma complexos estáveis com o cloreto de platina (II), o que constitui uma observação complementar das anteriores (17). Estes factos só se podem explicar em termos de doação de electrões do metal aos ligandos e, pouco a pouco, têm vindo a acumular-se outras linhas de evidência no mesmo sentido.

Assim, CHATT determinou a estabilidade dos complexos do tipo $(\text{Pr}_3\text{L})_2 \text{Pt}_2\text{X}_4$, em que L representa um elemento do subgrupo Vb do Quadro Periódico, Pr é o grupo propil C_3H_7 e X um átomo de halogéneo, obtendo a ordem $\text{P} > \text{As} > \text{Sb} > \text{N} > \text{Bi}$, que é exactamente a ordem decrescente da tendência à doação de electrões, isto é, a ordem decrescente de basicidade dos ligandos Pr_3L (18).

Por outro lado, este autor e os seus colaboradores verificaram que os ligandos indicados eram *trans*-directores nos complexos de platina (II), enquanto que as aminas alifáticas simples são grupos *cis*-directores nos complexos correspondentes do mesmo metal (15, 16, 19), o que deverá estar relacionado com uma diferença nítida do carácter das ligações envolvidas.

A teoria simples de LEWIS falha igualmente ao tentar explicar a estabilidade dos complexos de metais em estados de oxidação baixos, com ligandos como o óxido de carbono, os isonitrilos, as fosfinas e arsinas, os ligandos azotados heterocíclicos (por exemplo, o 2,2'-dipiridil e a 1,10-fenantrolina), as α -ditioacetonas e as moléculas orgânicas insaturadas (20). Em todos estes casos é necessário postular que, além das ligações sigma normais entre o ligando e o metal, se formam ligações de outra natureza, provavelmente do tipo proposto por PAULING (11), segundo um mecanismo discutido por CHATT e colaboradores (15, 16). Estes autores admitem que os metais podem, de facto, doar electrões aos ligandos, normalmente por intermédio de orbitais d ocupados que não participam noutras ligações, se esses ligandos possuírem orbitais disponíveis ou que possam tornar-se disponíveis, para coalescer lateralmente com os primeiros. Forma-se assim o que CHATT designou por ligações π dativas (15), sobrepondo-se às ligações sigma ligando-metal originais.

Deste modo, tornam-se mais claras as causas das invulgares estabilidades dos complexos acima citados e as afinidades relativas para com o trifluoreto de boro e para com o cloreto de platina da série de ligandos estudada por CHATT e col. (15, 16). De facto, tanto o etileno como o óxido de carbono, o tricloreto de fósforo e o trifluoreto de fósforo são bases de LEWIS fracas, mas todas elas possuem orbitais vagos (π^* no caso do etileno, p no caso do óxido de carbono e d no caso dos compostos de fósforo) que podem aceitar electrões d do elemento central; ora o boro não possui electrões d e não pode, assim, formar ligações π dativas, mas a platina (II) tem orbitais d completamente cheios e está, portanto, em condições ideais para as originar. O trifluoreto de azoto não possui orbitais disponíveis para aceitar electrões da platina (II), contrariamente ao que acontece com o trifluoreto de fósforo. Deste modo, embora o primeiro composto seja uma base mais forte que o segundo, não forma compostos estáveis com o cloreto de platina, conforme observado por BUSH (17).

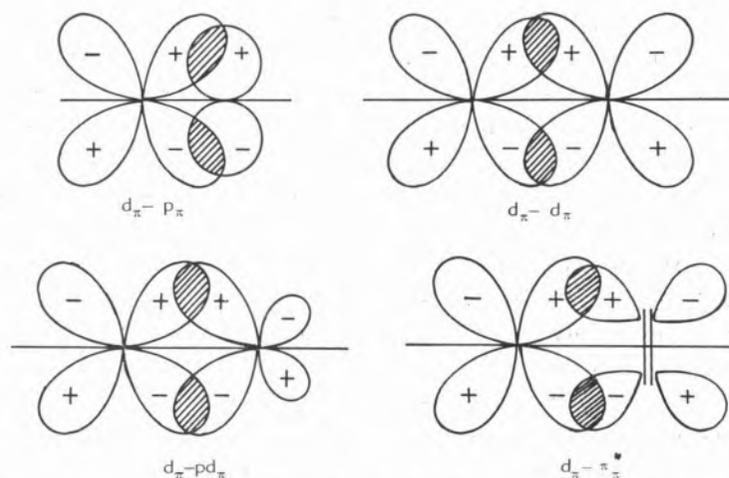


Fig. 1 — Os vários tipos de ligações π metal-ligando

Os ligandos podem utilizar, para este fim, orbitais p , d , híbridos pd ou orbitais anti-ligantes π^* ; formam-se então ligações que se designam habitualmente pelos símbolos $d_\pi - p_\pi$, $d_\pi - d_\pi$, $d_\pi - pd_\pi$ e $d_\pi - \pi^*$ e se representam esquematicamente na fig. 1.

A energia das interações covalentes entre o ligando e o metal é assim aumentada, não só pela própria formação da ligação π mas também pelo concomitante reforço da ligação sigma, devido à maior aproximação entre o metal e o ligando e à remoção de carga negativa do elemento central, que o torna melhor receptor.

O efeito «trans» verificado por CHATT tem lugar porque a formação de uma ligação π num dado sentido decresce a densidade electrónica na metade oposta do orbital d que nela está envolvido; a posição oposta da molécula é, pois, a mais vulnerável a um ataque nucleófilo (19). A estabilidade dos compostos do tipo $(Pr_3L)_2Pt_2X_4$ varia na ordem descrita (18), também devido ao aumento da energia das ligações π na ordem $P > As > Sb$; a energia das ligações sigma diminui do azoto para o bismuto e o efeito global na estabilidade dos complexos é o indicado: $P > As > Sb > N > Bi$.

O mesmo se passa em todos os outros casos descritos, em especial com os metais em estados de oxidação baixos, nos seus complexos com isonitrilos, fosfinas, arsinas, ligandos azotados heterocíclicos e moléculas orgânicas insaturadas; a particular estabilidade destes complexos só se pode compreender em termos de uma retrodoação de electrões do metal aos ligandos.

Parece-nos, portanto, que a ocorrência deste tipo de ligação química está também suficientemente documentada; em alguns casos poderá haver lugar para dúvidas, talvez porque a energia das interacções correspondentes seja relativamente reduzida, mas, de um modo geral, é um facto provado e aceite pela maioria dos investigadores.

2.2 — FACTORES QUE INFLUEM NA ENERGIA DAS LIGAÇÕES π METAL-LIGANDO

Para que se processe a doação de electrões d do metal é necessário, em primeiro lugar, que o metal possua esses electrões e , em segundo lugar, que eles estejam expostos na camada de valência; segue-se que não poderão formar ligações π dativas os iões que possuam configurações electrónicas dos tipos $ns^2 np^6$ e $(n-1) d^{10} ns^2$, isto é todos os que possuem a configuração externa de gás inerte [Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Ra^{2+} , Al^{3+} , Sc^{3+} , iões trivalentes dos lantanídeos, $Ti(IV)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$ e $Th(IV)$] e ainda os iões In^+ , Tl^+ , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Sb^{3+} e Bi^{3+} .

Poderão formar ligações π os iões Cr^{2+} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^+ , Cu^{2+} , Zn^{2+} , os mesmos elementos no estado de oxidação $+3$ (excepto o crómio) e o Ga^{3+} , bem como os iões dos elementos correspondentes da segunda e terceira séries de transição.

O Ti^{2+} , o V^{2+} e os iões correspondentes das respectivas famílias não deverão formar estas ligações, uma vez que possuem apenas 2 e 3 electrões d desemparelhados nos seus orbitais. Se o campo dos ligandos fosse forte e tetraédrico, poderia, em princípio, dar-se um acoplamento em níveis d no caso de V^{2+} e iões correspondentes, o que já possibilitava a doação de pares electrónicos; no entanto, não se conhece nenhum exemplo de complexo tetraédrico do *spin* baixo, e a hipótese deixa de ter realidade.

O problema da tendência dos diversos iões que indicámos para formar ligações π dativas é ainda bastante confuso e pouco mais se pode fazer que referir algumas ideias de ordem geral; consideraremos, no que se segue,

cada estado de oxidação de um dado elemento como uma espécie distinta e deixaremos de parte os casos em que este estado de oxidação é nulo ou negativo, pois o seu comportamento em solução não tem sido estudado sob o ângulo que aqui nos interessa em particular.

Para que um determinado elemento central ceda facilmente um *par* de electrões é necessário que as energias de ionização desses electrões sejam baixas e que a carga desse elemento central seja também reduzida; em princípio, os iões monovalentes como o cobre (I), a prata (I) e o ouro (I), deverão ser os melhores doadores de electrões, mas a falta de dados quantitativos não permite confirmar esta ideia.

No caso de iões M^{n+} , as energias de ionização a considerar deveriam ser I_{n+1} e I_{n+2} , podendo tomar-se um valor médio como representativo da tendência para a doação de electrões; este processo seria, sem dúvida, mais correcto do que a simples utilização de I_{n+1} (21), mas, de qualquer modo, é um critério discutível, pois o estado de oxidação do elemento central *no complexo* não é certamente $+n$ e a formação de ligações π não é independente da formação das ligações sigma. Admitindo como correcto o princípio da electroneutralidade de PAULING, as duas energias de ionização a considerar serão I_1 e I_2 e a ordem da tendência para a doação de electrões será a inversa da ordem natural de estabilidade dos complexos de IRVING-WILLIAMS (22).

Por outro lado, a «capacidade» de coalescência dos orbitais d dos metais, medida pelo respectivo integral de «coalescência» ou «sobreposição» com um orbital fixo do ligando, diminui regularmente do titânio ao cobre para cada estado de valência, conforme verificaram CRAIG & NYHOLM (23); o efeito destas duas características tende, portanto, a dar maiores possibilidades de formação de ligações π dativas aos primeiros elementos das séries de transição, o que é, no entanto, contrariado pelo reduzido número de electrões d de que estes dispõem. Assim, os doadores mais poderosos encontram-se a meio das séries de transição, devendo provavelmente considerar-se como tal o crómio, o manganês, o ferro e os elementos das respectivas famílias.

As condições acima indicadas referem-se especificamente à facilidade de doação de electrões por parte do elemento central; indirectamente, porém, a formação de ligações sigma fortes facilita também a formação de ligações π , já porque favorece a aproximação do metal e do ligando, já porque aumenta a blindagem interna do cerne metálico, diminuindo a força que o núcleo

respectivo exerce sobre os electrões exteriores. Existe, aliás, por assim dizer, um reforço sinérgico das ligações sigma e π , na medida em que também a retro-doação de electrões do metal favorece do mesmo modo a doação de electrões do ligando.

Ora a energia das ligações sigma depende, por um lado, da energia de ionização do ligando (ou, melhor, como dissemos, das duas primeiras energias de ionização do ligando) e, por outro, da electroafinidade do elemento central. Baixas energias de ionização do ligando e elevadas electroafinidades do elemento central originam ligações sigma fortes.

Os elementos que formam facilmente ligações π deverão, portanto, possuir energias de ionização baixas e elevadas electroafinidades e o mesmo se pode dizer dos ligandos que nelas participam.

Teria muito interesse verificar até que ponto os resultados experimentais confirmam esta ideia, mas o número de exemplos relativamente bem documentados que existe é bastante reduzido e, na maioria destes, poucos dados quantitativos há que possam servir de base de comparação.

Sob o ponto de vista qualitativo, reconheceu-se já que os elementos que evidenciam maior propensão para formar ligações π são o tálio, o mercúrio, a prata, o ouro, o paládio, a platina e o irídio; dentro destes, a platina é talvez o mais estudado, mas isso não significa que seja realmente o melhor doador. No grupo dos iões monovalentes obtém-se, em geral, a ordem $\text{Au}^+ > \text{Cu}^+ > \text{Ag}^+$, mas no grupo dos iões bivalentes a situação é ainda bastante confusa.

Em relação aos ligandos, menos ainda se pode dizer, pois só num número muito reduzido de casos se conhecem as respectivas energias de ionização e electroafinidades; a experiência mostra também que podem formar-se ligações π com os iões cloreto, brometo e iodeto, na ordem de energia decrescente $\text{I}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^-$, e também com ligandos contendo enxofre, selénio, fósforo e arsénio, sendo a ordem de energias teórica $\text{P} > \text{As} > \text{Se} > \text{S}$, mas dependendo fortemente da electronegatividade dos grupos ligados a estes elementos (27). Podem também formar ligações π os ligandos contendo enlaces múltiplos, como o óxido de carbono, os iões cianeto e tiocianato, as olefinas e muitos compostos aromáticos, incluindo os ligandos azotados heterocíclicos; nestes últimos casos, quanto maior for o grau de conjugação no ligando maior será a sua capacidade receptora, mas nada mais se pode afirmar além desta simples constatação qualitativa.

2.3 — DEMONSTRAÇÃO DA OCORRÊNCIA DE LIGAÇÕES π EM COMPLEXOS A PARTIR DE VALORES DE CONSTANTES DE ESTABILIDADE

Os dados experimentais normalmente utilizados para apoiar a hipótese da formação de ligações π em complexos são, sobretudo, de natureza espectroscópica: alterações das frequências de vibração dos espectros no infravermelho, estados de deslocalização electrónica por medida da ressonância paramagnética do electrão e, mais recentemente, variações anormais na frequência das transições $d-d$, não compatíveis com a intensidade do campo dos ligandos.

Os dados termodinâmicos referentes à formação dos próprios complexos têm sido pouco utilizados, não obstante oferecerem, em princípio, o meio mais simples para a verificação da ocorrência de efeitos «anormais». A razão deste facto reside, provavelmente, nas dificuldades associadas à determinação rigorosa das entalpias reaccionais, grandezas que se podem relacionar directamente com as energias de ligação; mas, desde que sejam respeitadas algumas condições limitativas, podem usar-se para o mesmo fim as energias livres reaccionais, relacionadas, como vimos, com as constantes de estabilidade dos complexos:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_{ML}$$

Para que isso seja possível basta que se estudem séries de reacções isoentrópicas, ou que exista uma relação de proporcionalidade entre os valores de ΔS° e os valores correspondentes de ΔH° . O estudo de séries de reacções do tipo



é particularmente favorável, porque, desde que não se verifiquem variações irregulares na energia de estabilização do campo dos ligandos nem alterações do número de coordenação do metal, estas reacções são frequentemente isoentrópicas.

Encontram-se na literatura diversas observações, em que se atribuem desvios dos valores das constantes de estabilidade de certos complexos à formação de ligações π . Assim, WILLIAMS verificou esses desvios nos complexos de um mesmo ligando com pares de metais diferindo bastante na sua tendência para ceder elec-

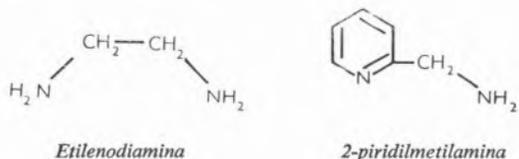
trões (24); por seu lado, AHLAND, CHATT e DAVIES preferiram argumentar na base das razões entre as constantes de estabilidade do primeiro e segundo complexos de certos metais e ligandos que, segundo estes autores, se afastam bastante do valor estatístico expectável quando tem lugar a formação de ligações π (25). A primeira tentativa para estabelecer um método quantitativo destinado à avaliação do grau de formação destas ligações deve-se a GOLDBERG e FERNELIUS (26, 27); estes autores compararam constantes de estabilidade de complexos de aminas alifáticas com as constantes de estabilidade dos complexos correspondentes de análogos estruturais contendo átomos de azoto aromático. Como a diferença de constituição do ligando implica uma variação na sua basicidade (e, portanto, afecta a energia das ligações sigma formadas com o metal), GOLDBERG e FERNELIUS tentaram transpor esta dificuldade comparando «estabilidades das ligações metal-ligando por unidade de força básica de todos os átomos doadores», traduzidas na expressão

$$r = \Delta G_i^0 / \{ (\Delta G_H^0)_1 + (\Delta G_H^0)_2 \}$$

para ligandos bidentados.

Utilizando esta relação, calculámos valores de r para alguns complexos de metais de transição com a etilendiamina e com a 2-piridilmetilamina — tabela I.1. As diferenças Δr seguem a ordem de estabilidades de IRVING-WILLIAMS, mas, como vimos antes, não é esta a ordem a esperar para as estabilizações que resultam da formação de ligações π metal-ligando.

Assim, o parâmetro r , que, aliás, tem um significado físico pouco preciso, não pode medir aquelas estabilizações e a propriedade do método torna-se muito discutível.



Tentámos nós ladear as dificuldades, considerando, por um lado, as diferenças nos valores das constantes de estabilidade dos complexos formados por dois (ou mais) metais diferindo no seu poder doador, com um ligando que possa aceitar pares electrónicos e, por outro, as diferenças nos valores das constantes de estabilidade

dos complexos formados por um dado metal com dois (ou mais) ligandos diferindo na sua capacidade para aceitar pares electrónicos (28).

Desenvolvemos assim dois novos métodos de comparação de constantes de estabilidade, que adiante descreveremos em pormenor, uma vez que se relacionam directamente com os problemas discutidos nesta Dissertação e formam como que os seus antecedentes lógicos.

Antes disso, porém, convém examinar as aproximações envolvidas quando se utilizam valores de constantes de estabilidade, em vez de entalpias reaccionais, nas considerações sobre energias de ligação.

Na verdade, os valores de constantes de estabilidade $\log K_{ML}$, referem-se a equilíbrios do tipo



e, para que estes valores possam servir de base a argumentos relativos à interacção metal-ligando, é necessário que sejam paralelos às variações da entalpia reaccional, isto é, que as variações de entropia sejam constantes.

Tabela I.1

VALOR DA FUNÇÃO r DE GOLDBERG E FERNELIUS PARA COMPLEXOS ML

	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺
Etilendiamina	0,25	0,34	0,44	0,62	0,33
2-piridilmetilamina	0,33	0,47	0,61	0,81	0,44
Δr	0,08	0,13	0,17	0,19	0,11

Valores de constantes de estabilidade coligidos na ref.^a (29).

Nem sempre assim acontece (28, 30) e verifica-se mesmo que, embora se escolha um grupo de iões intimamente relacionados, se obtêm frequentemente diferenças consideráveis nos valores de ΔS^0 ; por outro lado, mesmo quando estes valores são aproximadamente constantes para um certo grupo de iões e para um certo ligando, pode acontecer que a situação se modifique completamente ao considerar outro ligando diferente. Assim, de um modo geral, a hipótese da constância das variações de entropia nas reacções de complexação só deve ser

considerada como admissível quando os complexos formados têm estrutura e número de coordenação absolutamente idênticos e os iões centrais não diferem muito nas respectivas dimensões. De qualquer modo, deverá sempre ser sujeita a confirmação.

Vejamus como pode encarar-se este problema utilizando os métodos por nós propostos e a que fizemos referência.

Caso I:

Sejam

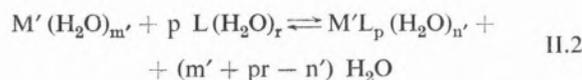
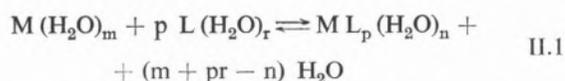
M — ião metálico — doador π ;

M' — ião metálico — não doador ou doador mais fraco que M;

L — ligando — receptor π ;

L' — ligando referência — não receptor ou receptor mais fraco que L.

As reacções a considerar para cada ligando são as seguintes:



Pretendendo comparar variações de energia livre ΔG° , em vez de variações de entalpia ΔH° , terá de ser $\Delta S^\circ = \Delta S'^\circ$

Ora

$$\Delta S^\circ = S^\circ(ML_p) + (m + pr - n) S^\circ(H_2O) - S^\circ(M) - p S^\circ(L)$$

$$\Delta S'^\circ = S^\circ(M'L_p) + (m' + pr - n') S^\circ(H_2O) - S^\circ(M') - p S^\circ(L) \quad II.3$$

em que $S^\circ(X)$ é a entropia padrão em solução da espécie X.

Para que $\Delta S^\circ = \Delta S'^\circ$, terá de ser

$$S^\circ(ML_p) + (m + pr - n) S^\circ(H_2O) - S^\circ(M) = S^\circ(M'L_p) + (m' + pr - n') S^\circ(H_2O) - S^\circ(M') \quad II.4$$

A primeira restrição a impor é que sejam iguais as variações de hidratação das espécies nas reacções II.1 e II.2. Nessas condições

$$S^\circ(ML_p) - S^\circ(M) = S^\circ(M'L_p) - S^\circ(M') \quad II.5$$

Esta igualdade só será satisfeita num limitado número de casos; no entanto, interessam-nos sobretudo *diferenças* de variações de entalpia, isto é, valores de $\Delta H^\circ - \Delta H'^\circ$, e a condição anterior modifica-se, passando a ser

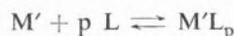
$$\{S^\circ(ML_p) - S^\circ(M)\} - \{S^\circ(M'L_p) - S^\circ(M')\} = \text{constante} \quad II.6$$

que é equivalente a

$$S^\circ(ML_p) - S^\circ(M'L_p) = S^\circ(ML'_p) - S^\circ(M'L'_p) \quad II.7$$

mais geral que II.5 e obedecida em grande número de casos em que a entropia das espécies depende fundamentalmente do ligando ou do metal (1b, 31-33). Nestas condições será lícito comparar variações de energia livre de GIBBS nas reacções II.1 e II.2, ou, o que é o mesmo, valores de constantes de estabilidade das espécies ML_p e $M'L_p$.

Dadas as restrições apontadas, as reacções de formação destes complexos tomam uma forma mais simples:

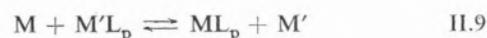


As constantes de estabilidade das espécies ML_p e $M'L_p$ são, por definição,

$$\beta_p^{ML_p} = [ML_p] / [M] \cdot [L]^p \quad II.8$$

$$\beta_p^{M'L_p} = [M'L_p] / [M'] \cdot [L]^p$$

Subtraindo as duas equações anteriores, obtém-se um esquema representativo da competição entre os metais M e M' pelo ligando L



A constante de equilíbrio desta reacção é (1)

$$K = \frac{[ML_p][M']}{[M'L_p][M]} = \frac{\beta_p^{ML_p}}{\beta_p^{M'L_p}} \quad \text{II.10}$$

Considerando reacções idênticas com o ligando L', que, por hipótese, não pode formar ligações π ou tem menor tendência a formá-las do que L, é evidente que $K > K'$, pois o complexo ML_p será estabilizado em relação a $M'L_p$ por formação destas ligações. Então

$$\frac{\beta_p^{ML_p}}{\beta_p^{M'L_p}} > \frac{\beta_p^{MI'_p}}{\beta_p^{M'I'_p}} \quad \text{II.11}$$

Tomando logaritmos e subtraindo, obtém-se

$$\log \frac{\beta_p^{ML_p}}{\beta_p^{M'L_p}} - \log \frac{\beta_p^{MI'_p}}{\beta_p^{M'I'_p}} > 0 \quad \text{II.12}$$

Esta diferença é proporcional à diferença de variações de energia livre de GIBBS na reacção II.9 e na correspondente para o ligando L'. Mede, pois, a *estabilização* resultante da formação de ligações π nas condições de comparação estipuladas e pode constituir um parâmetro que designámos por S_f . Se os valores experimentais conduzirem a um parâmetro $S_f > 0$, poderemos concluir que se formarão ligações deste tipo entre o metal M e o ligando L; quanto maior for S_f mais fortes serão as ligações formadas.

Este método será, sobretudo, útil para complexos de ligandos neutros e, como as condições expressas pela equação II.7 são de facto bastante gerais, haverá uma certa latitude na escolha das referências.

Nas tabelas II.2, 3 e 4 dão-se alguns exemplos de aplicação, utilizando valores de constantes de estabilidade coligidos na ref.^a (29).

Tabela II.2

Ligandos X	$\log \beta_1^{AgX}$	$\log \beta_1^{TlX}$	$\log K$ ou K'	S_f
F ⁻ (L')	0,36	0,10	0,26	0
Cl ⁻ (L)	3,04	0,60	2,44	2,18
Br ⁻ (L)	4,38	0,88	3,50	3,24
I ⁻ (L)	8,13	0,72	7,41	7,15

Neste primeiro exemplo o ião de referência é o Tl⁺, do tipo $(n-1) d^{10} ns^2$, que não pode ser doador π, e o ligando de referência é o F⁻, que, por seu lado, também não pode actuar como receptor de electrões. Os valores do parâmetro S_f evidenciam a ocorrência de ligações $d_\pi - d_\pi$ cuja intensidade aumenta na série Cl⁻ < Br⁻ < I⁻, como seria de esperar na base das dimensões destes iões e extensão dos respectivos orbitais d .

Tabela II.3

Ligandos X	$\log \beta_1^{AgX}$	$\log \beta_1^{CdX}$	$\log K$ ou K'	S_f
C ₆ H ₅ -N(CH ₂ COOH) ₂ -L'	1,0	2,16	-1,16	0
C ₆ H ₅ -As(CH ₂ COOH) ₂ -L	5,37	1,0	4,37	5,43

Neste caso o ião de referência é o Cd²⁺, isoelectrónico com Ag⁺ mas com maior carga positiva (e, portanto, com menor tendência a ceder electrões); verifica-se claramente que a prata forma com o arsénio ligações π mais fortes, mesmo em relação às que se poderão formar com os orbitais antiligantes no ácido fenilimindiacético.

Tabela II.4

Ligandos X	$\log \beta_1^{AgX}$	$\log \beta_1^{CdX}$	$\log K$ ou K'	S_f
NH ₃ -L'	3,20	2,65	0,55	0
3-NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ -L	1,23	0,26	0,97	0,42
4-SPhC ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ -L	1,67	0,67	1,0	0,45
3-PPh ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ ⁻ -L	8,15	0,90	7,3	6,7

Com a mesma referência, verifica-se ainda neste caso que o ião Ag⁺ forma ligações π fortes com o átomo de fósforo e ligações π fracas com os de enxofre e azoto aromático, facto igualmente de acordo com a teoria.

Este tipo de comparação pode ser feito gráficamente, representando valores de constantes de estabilidade dos complexos de uma série de metais com o ligando que pode actuar como receptor de electrões em função dos valores de constantes de estabilidade dos complexos

(1) Supõe-se, como habitualmente, que os coeficientes de actividade são controlados por adição de um excesso considerável de um electrólito inerte.

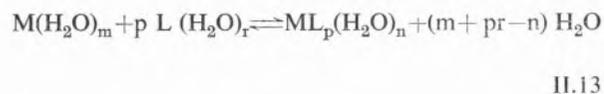
dos mesmos metais com outro ligando escolhido para referência. Obtêm-se relações lineares e pontos singulares para os metais que podem ceder electrões ao primeiro ligando.

Utilizámos já este tipo de comparação para os complexos dos ácidos piridil 2-metiliminodiacético e tetra-hidropirano 2-metiliminodiacético, por nós sintetizados (34, 35), e para os complexos da glicina e da C-alil-glicina (36); em ambos os casos os resultados obtidos sugerem apenas a ocorrência de ligações π nos complexos do ião Ag^+ .

Como se vê, neste método não é necessário introduzir correcções para as diferenças de basicidade dos ligandos, mas o que não se pode ignorar são os efeitos do campo dos ligandos nos metais e as diferenças de electronegatividade destes; deverão, portanto, restringir-se as comparações a iões de electronegatividade semelhante e com orbitais d não preenchidos, semipreenchidos ou completamente preenchidos.

Caso II:

Sejam M , L e L' definidos como no caso anterior; as reacções a considerar agora serão:



mantendo-se a simbologia anterior.

A condição para que se possam usar valores de variações de energia livre de GIBBS em vez de variações de entalpia, resulta de se considerar $\Delta S^\circ - \Delta S'^\circ = \text{constante}$, isto é:

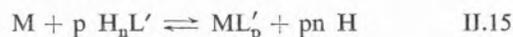
$$\{S^\circ(\text{ML}_p) - p S^\circ(L)\} - \{S^\circ(\text{ML}'_p) - p S^\circ(L')\} = \text{constante} \quad \text{II.14}$$

se as variações de hidratação das espécies forem as mesmas.

Esta condição é obedecida com bastante generalidade e para ligandos muito semelhantes, a constante é nula em grande parte dos casos.

Os valores das constantes de estabilidade a utilizar têm, no entanto, de ser corrigidos, tomando em conta as diferentes forças básicas dos ligandos, uma vez que a energia das ligações sigma é directamente proporcional a estas forças.

O melhor meio de o conseguir será tomar o ião H^+ como referência, considerando reacções do tipo de



A constante de equilíbrio desta reacção é

$$K' = \frac{[\text{ML}'_p] [\text{H}]^{pn}}{[\text{M}] [\text{H}_n\text{L}']^p} = \frac{\beta_p^{\text{ML}'_p}}{(\beta_n^{\text{H}_n\text{L}'})^p} \quad \text{II.16}$$

Para o ligando L , que, por hipótese, tem maior tendência a formar ligações π com M , obter-se-á um valor $K > K'$, pois os complexos ML_p serão estabilizados preferencialmente a ML'_p .

Então, tomando logaritmos

$$\log K - \log K' > 0$$

Ou

$$\log \frac{\beta_p^{\text{ML}_p}}{(\beta_n^{\text{H}_n\text{L}})^p} - \log \frac{\beta_p^{\text{ML}'_p}}{(\beta_n^{\text{H}_n\text{L}'})^p} > 0 \quad \text{II.17}$$

Podemos introduzir-se o parâmetro S_f , tal como anteriormente, isto é, fazendo $S_f = \log K - \log K'$; quando $S_f > 0$, nas condições de comparação especificadas, a ocorrência de ligações π é provável, embora, como veremos mais tarde, seja necessário tomar em conta outros factores para tirar conclusões definitivas.

As tabelas II.5 e II.6 ilustram a aplicação do presente método, utilizando valores de constantes de estabilidade coligidos na ref.^a (29).

Tabela II.5

	H^+	Mn^{2+}	Fe^{2+}	Co^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}
Etilenodiamina (L')	17,4	2,7	4,3	5,9	5,8	5,4
2,2'-Dipiridil (L)	6,0	2,6	4,2	5,7	5,0	4,5
$\log K'$	-14,7	-13,1	-11,5	-11,6	-12,0	
$\log K$	-3,4	-1,8	-0,3	-1,0	-1,5	
S_f	11,3	11,3	11,2	10,6	10,5	

É evidente que os complexos do 2,2'-dipiridil estão estabilizados em relação aos da etilenodiamina e que os da 1,10-fenantrolina estão estabilizados em relação aos do 2,2'-dipiridil, o que era de esperar em virtude do aumento do sistema conjugado na 1,10-fenantrolina;

Tabela II.6

	H ⁺	Mn ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Zn ²⁺	Cd ²⁺
2,2'-Dipiridil (L')	6,0	2,6	4,2	5,7	5,0	4,5
1,10-Fenantrolina(L)	5,0	4,5	5,9	7,0	6,3	6,4
log K'	-3,4	-1,8	-0,3	-1,0	-1,5	
log K	-0,5	+0,9	+2,0	+1,3	+1,4	
S _f	2,9	2,7	2,3	2,3	2,9	

não pode, no entanto, deixar de considerar-se um pouco surpreendente a relativa constância da estabilização, em especial tendo sido incluído também o ião Mn²⁺, que possui cinco electrões não acoplados no estado de *spin*-livre. É claro que poderia admitir-se não ser este o caso, provando-o por medida do momento magnético dos complexos, mas, de qualquer modo, estamos a infringir as condições de comparação, pois para o grupo de iões escolhido haverá, pelo menos, que contar com diferentes energias de estabilização do campo dos ligandos.

A utilização deste método é, assim, susceptível de conduzir a resultados de interpretação duvidosa e a limitação da análise a apenas dois valores de constantes de estabilidade não contribui para o aconselhar; pode, no entanto, tornar-se um processo com muito interesse, se puderem remediar-se as suas principais dificuldades. Imediatamente se põe a hipótese de restringir as comparações aos complexos de um único metal com uma família de ligandos intimamente relacionados, tornando-se realmente possível elaborar um novo método nesta base, como consequência da aplicação da equação de HAMMETT às reacções de complexação.

Esta aplicação e toda a teoria em que ela se baseia, bem como a análise dos resultados obtidos com vistas ao estabelecimento de uma norma de previsão da ocorrência de ligações π metal-ligando em complexos, são, exactamente, objecto dos capítulos seguintes deste trabalho.

REFERÊNCIAS GERAIS:

K. B. Yatsimirskii e V. P. Vasil'ev: «Instability constants of Complex Compounds» — Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 59.

CAPÍTULO III

TEORIA DAS CORRELAÇÕES TERMODINÂMICAS DE ENERGIA LIVRE

3.1 — DEDUÇÃO DA EXPRESSÃO GERAL PARA CORRELAÇÕES LINEARES

No estudo de certas reacções é frequentemente útil comparar os efeitos de modificações estruturais nos reagentes, ou alterações no meio reaccional, com os efeitos correspondentes operados numa outra reacção que se toma para referência ou modelo.

Os valores que se comparam são, sobretudo, as variações de energia livre, entalpia ou entropia reaccionais, mas as relações que se estabelecem entre estas grandezas não se enquadram rigorosamente dentro da estrutura formal da Termodinâmica clássica, pelo que alguns autores preferem designá-las por «correlações extratermodinâmicas» (37a).

De qualquer modo, o método de dedução destas correlações apoia-se bastante naquela ciência e se, em geral, não é necessário explicitar concretamente o mecanismo microscópico das reacções em causa, o facto é que a simples verificação da obediência às relações estabelecidas contribui muitas vezes para o esclarecimento daquele mecanismo, como se poderá apreciar nos diversos exemplos apresentados neste trabalho (1).

As correlações termodinâmicas mais vulgares são traduzidas por equações que apresentam um aspecto formal bastante simples, em geral do tipo

$$\Delta G_1^0 = \rho \Delta G_2^0 \quad \text{III.1}$$

em que os índices representam duas reacções distintas, (1) e (2), ou a mesma reacção em dois meios diferentes, problema do qual não nos ocuparemos aqui. Trata-se, neste caso de uma relação linear entre variações da energia livre, que é tanto mais perfeitamente obedecida quanto maior o grau de semelhança entre os processos (1) e (2).

(1) Neste trabalho o termo «mecanismo» é utilizado na sua acepção fenomenológica e não na sua acepção cinética.

Esta simplicidade formal não é simples coincidência e, pelo contrário, resulta de se compararem grandezas que podem considerar-se como funções aditivas da estrutura molecular, isto é, resultantes de contribuições individuais independentes dos grupos constitutivos das moléculas envolvidas nas reacções. É claro que nem sempre assim acontece e as correlações deduzidas a partir desta hipótese não serão, em princípio, universalmente válidas. Suponhamos, para concretizar esta ideia, que as funções em causa são entalpias padrão de formação; em primeira análise, poderíamos considerá-las como o somatório das contribuições atómicas com uma correcção estatística adequada, mas obteríamos provavelmente um valor desprovido de significado físico; melhor aproximação seria tomar as diversas ligações químicas nas moléculas como unidades estruturais, processo, aliás, corrente na estimativa de calores de formação. No entanto, até mesmo esta segunda aproximação pode não ser suficiente, se se pretender estudar uma reacção entre vários compostos; nessas condições, tornam-se importantes os efeitos de certos grupos estruturais sobre o centro reaccional, e não só os da vizinhança imediata como, frequentemente, os situados em zonas remotas daquele centro. Isto é, começam a tornar-se importantes os «efeitos dos substituintes», que só podem ser analisados com aproximações de ordem superior.

Apesar disto, vejamos que, em muitos casos, se pode conservar o conceito de aditividade antes invocado. Consideremos para isso um determinado composto R-N-X, em que R representa um grupo substituinte, N o grupo substituído e X o respectivo grupo funcional, e admitamos que cada uma destas unidades contribui com um termo aditivo para a energia livre padrão do composto, além de um outro termo correspondente à sua interacção mútua.

A energia livre padrão do composto R-N-X será portanto:

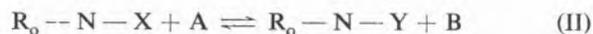
$$G^{\circ}(\text{R-N-X}) = G^{\circ}(\text{R}) + G^{\circ}(\text{N}) + G^{\circ}(\text{X}) + I^{\circ}(\text{R, N}) + I^{\circ}(\text{N, X}) + I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, X}) \quad \text{III.2 (1)}$$

em que $I^{\circ}(\text{R, N})$, $I^{\circ}(\text{N, X})$ e o $I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, X})$ são os termos correspondentes às interacções de R com N, N com X e R com X através de N.

Suponhamos agora que este composto reage com outro que representaremos por A, para dar os produtos R-N-Y e B, isto é:



Para uma reacção idêntica, mas com um composto $\text{R}_o\text{-N-X}$, em que se modificou o substituinte R, será



O efeito causado pela mudança de substituintes pode medir-se, por exemplo, pela diferença das variações de energia livre nas reacções I e II, o que representaremos por $\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_{\text{I}} - \Delta G^{\circ}_{\text{II}}$.

As variações de energia livre $\Delta G^{\circ}_{\text{I}}$ e $\Delta G^{\circ}_{\text{II}}$ são dadas por

$$\Delta G^{\circ}_{\text{I}} = \bar{G}^{\circ}(\text{R-N-Y}) + \bar{G}^{\circ}(\text{B}) - \bar{G}^{\circ}(\text{R-N-X}) - \bar{G}^{\circ}(\text{A})$$

$$\Delta G^{\circ}_{\text{II}} = \bar{G}^{\circ}(\text{R}_o\text{-N-Y}) + \bar{G}^{\circ}(\text{B}) - \bar{G}^{\circ}(\text{R}_o\text{-N-X}) - \bar{G}^{\circ}(\text{A}) \quad \text{III.3}$$

Introduzindo a relação III.2 e subtraindo termo a termo, obtém-se simplesmente

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ} = I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, Y}) - I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, X}) + I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R}_o, \text{X}) - I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R}_o, \text{Y}) \quad \text{III.4}$$

Ou, associando os termos em R e R_o ,

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ} = [I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, Y}) - I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R, X})] - [I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R}_o, \text{Y}) - I^{\circ}_{\text{N}}(\text{R}_o, \text{X})] \quad \text{III.5}$$

expressão que representa o efeito da variação do substituinte R numa reacção do tipo indicado.

Consideremos agora uma outra reacção, com compostos R-M-Z , em que se modificou o grupo substituído e o respectivo grupo funcional, conservando, porém, os substituintes; como a expressão III.5 é perfeitamente geral, poderemos escrever, para o caso em que a reacção dá origem ao produto R-N-W ,

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ} = [I^{\circ}_{\text{M}}(\text{R, W}) - I^{\circ}_{\text{M}}(\text{R, Z})] - [I^{\circ}_{\text{M}}(\text{R}_o, \text{W}) - I^{\circ}_{\text{M}}(\text{R}_o, \text{Z})] \quad \text{III.6}$$

Chamando à primeira série de reacções A e à segunda B, interessa estabelecer em que condições se pode

(1) Os termos I° são também, evidentemente, «energias livres»; o facto de os designarmos por um símbolo diferente deve-se apenas ao desejo de salientar o seu significado, tornando a exposição mais clara.

conseguir uma correlação entre $\Delta_R \Delta G_B^0$ e $\Delta_R \Delta G_A^0$, do tipo II.1:

$$\Delta_R \Delta G_B^0 = \rho \Delta_R \Delta G_A^0 \quad \text{III.7}$$

Examinando as expressões respectivas, verifica-se que não será possível obter qualquer correlação, a não ser que os coeficientes de interacção I^0 sejam factorizáveis, isto é, que possam exprimir-se na forma de um produto de dois parâmetros individuais, característicos de cada grupo, tal como se indica para I_N^0 (R, X):

$$I_N^0 (R, X) = \tau_N \cdot \sigma_R \cdot \sigma_X \quad \text{III.8}$$

Nesta expressão, σ_R e σ_X são os parâmetros característicos dos grupos R e X, sendo τ_N uma constante de proporcionalidade própria do grupo N através do qual se transmitem os efeitos de R sobre X e que se designa por «factor de transmissão».

Substituindo os termos de interacção I^0 na expressão III.5 pelo seu valor, dado por expressões do tipo III.8, obtém-se:

$$\begin{aligned} \Delta_R \Delta G_A^0 &= \tau_N [\sigma_R \sigma_Y - \sigma_R \sigma_X + \sigma_{R_0} \sigma_X - \sigma_{R_0} \sigma_Y] = \\ &= \tau_N (\sigma_Y - \sigma_X) (\sigma_R - \sigma_{R_0}) \end{aligned} \quad \text{III.9}$$

Analogamente, para III.6

$$\Delta_R \Delta G_B^0 = \tau_M (\sigma_W - \sigma_Z) (\sigma_R - \sigma_{R_0}) \quad \text{III.10}$$

Dividindo III.10 por III.9 membro a membro vem:

$$\Delta_R \Delta G_B^0 = \frac{\tau_M (\sigma_W - \sigma_Z)}{\tau_N (\sigma_Y - \sigma_X)} \cdot \Delta_R \Delta G_A^0 \quad \text{III.11}$$

Podemos substituir $\tau_M (\sigma_W - \sigma_Z)$ por ρ_{MZW} e $\tau_N (\sigma_Y - \sigma_X)$ por ρ_{NXY} , parâmetros que só dependem do tipo do grupo substituído e das reacções consideradas (transformação de Z em W e de X em Y). Nessas condições, ficará

$$\Delta_R \Delta G_B^0 = \frac{\rho_{MZW}}{\rho_{NXY}} \cdot \Delta_R \Delta G_A^0 \quad \text{III.12}$$

Ou:

$$\Delta_R \Delta G_B^0 = \rho \cdot \Delta_R \Delta G_A^0 \quad \text{III.13}$$

em que

$$\rho = \frac{\rho_{MZW}}{\rho_{NXY}} \quad \text{III.14}$$

A expressão III.13 é idêntica a III.7, como pretendíamos demonstrar, e traduz de facto uma «correlação linear de energias livres».

Deve notar-se que nesta dedução se admitiram implicitamente diversas hipóteses limitativas, em particular as seguintes:

- O grupo substituinte N deve ser rígido para que as interacções dos substituintes com os grupos funcionais se dêem sempre à mesma distância;
- Não devem existir interacções *directas* entre o substituinte e o grupo funcional devidas a efeitos de ressonância ou a efeitos estereoquímicos (v. capítulo seguinte);
- Os termos de interacção devem referir-se a um só tipo de mecanismo e se isto não acontecer deverá existir uma relação de proporcionalidade entre os efeitos possíveis;
- Não deverão existir interacções particulares dos vários grupos considerados com o solvente;
- Os termos da interacção devem ser factorizáveis.

As três primeiras restrições podem reduzir-se à afirmação de que os substituintes e os grupos funcionais actuam entre si por um processo simples, de modo que a energia livre de interacção depende apenas de um par de variáveis independentes, uma característica do substituinte e outra do grupo funcional; normalmente tratar-se-á de uma interacção polar (v. capítulo seguinte), mas essa hipótese não é essencial para a dedução das equações.

Se houver mais que uma espécie de interacção, e, como veremos adiante, esse é o caso de algumas reacções de complexação em que há formação simultânea de

ligações sigma ligando-metal e ligações π metal-ligando, a equação III.2 deverá conter outros termos, por exemplo

$$G^{\circ}(\text{R-N-X}) = G^{\circ}(\text{R}) + G^{\circ}(\text{N}) + G^{\circ}(\text{X}) + I_1^{\circ}(\text{R, N}) + \\ + I_1^{\circ}(\text{N, X}) + I_{\text{N}_1}^{\circ}(\text{R, X}) + I_2^{\circ}(\text{R, N}) + I_2^{\circ}(\text{N, X}) + \\ + I_{\text{N}_2}^{\circ}(\text{R, X}) + \dots \quad \text{III.15}$$

Analogamente ao que se fez no caso mais simples, poderíamos derivar as expressões para $\Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{A}}^{\circ}$ e $\Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{B}}^{\circ}$, que seriam:

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{A}}^{\circ} = \tau_{\text{N}_1} (\sigma_{1\text{Y}} - \sigma_{1\text{X}}) (\sigma_{1\text{R}} - \sigma_{1\text{R}_0}) + \\ + \tau_{\text{N}_2} (\sigma_{2\text{Y}} - \sigma_{2\text{X}}) (\sigma_{2\text{R}} - \sigma_{2\text{R}_0}) + \dots \\ \Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{B}}^{\circ} = \tau_{\text{M}_1} (\sigma_{1\text{W}} - \sigma_{1\text{Z}}) (\sigma_{1\text{R}} - \sigma_{1\text{R}_0}) + \\ + \tau_{\text{M}_2} (\sigma_{2\text{W}} - \sigma_{2\text{Z}}) (\sigma_{2\text{R}} - \sigma_{2\text{R}_0}) + \dots \quad \text{III.16}$$

É claro que nestas condições, e de um modo geral, não haverá qualquer relação entre os valores de $\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ}$, a não ser que os efeitos das interações sejam proporcionais ou que os parâmetros σ possam manter-se constantes, recaindo a diferença de mecanismos nos valores de τ ; a primeira hipótese é possível, mas a segunda é bastante improvável, tanto mais que a correlação linear exigiria que os factores de transmissão fossem também constantes para todos os substituintes considerados.

Em alguns casos de interacção múltipla o valor de $\Delta_{\text{R}} \Delta G^{\circ}$ pode considerar-se como uma combinação linear dos valores correspondentes para outras séries de reacções, B, C, D, etc., em que se verifique apenas um processo simples e independente. Isto é, pode fazer-se, por exemplo:

$$\Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{A}}^{\circ} = \rho_1 \Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{B}}^{\circ} + \rho_2 \Delta_{\text{R}} \Delta G_{\text{C}}^{\circ} + \dots \quad \text{III.17}$$

em que os coeficientes ρ_1 , ρ_2 , etc., tomam valores positivos ou negativos, consoante a reacção A considerada. A existência de interações simultâneas pode levar a um desdobramento das correlações lineares da energia livre, obtendo-se na representação gráfica um feixe de rectas paralelas; um exemplo curioso desta ocorrência

encontra-se nos complexos do ião Ag^+ com diversas aminas primárias e secundárias, quando se representam as respectivas constantes de estabilidade em função das constantes de ionização dos ácidos conjugados daquelas aminas (38).

Deve notar-se ainda que na expressão III.15 considerámos os termos de interacção aditivos; se não for esse o caso, resta ainda o recurso de adicionar outros termos correctivos de ordem superior, o que não faremos para não sobrecarregar mais a exposição.

A quarta restrição apontada não requer comentário especial; é evidente que qualquer interacção particular com o solvente dará origem a variações irregulares de energia livre e alterará as correlações possíveis. Resta, pois, apenas a quinta restrição, que é a mais importante sob o ponto de vista formal; na verdade, esta requer a factorabilidade dos termos de interacção I° , que se admitiu como indispensável para a obtenção da expressão geral das correlações de energia livre. Vejamos em que condições se pode admitir esta propriedade como verdadeira.

Consideremos, em primeiro lugar, um composto R-N-X para referência e admitamos que, para este composto, o termo de interacção $I_{\text{N}}^{\circ}(\text{R}_0, \text{X}_0)$ é nulo; esta hipótese é lícita e equivale apenas a um deslocamento da referência absoluta desconhecida.

Então, em virtude da expressão III.2, virá

$$G^{\circ}(\text{R-N-X}) = G^{\circ}(\text{R}) + G^{\circ}(\text{N}) + G^{\circ}(\text{X}) + \\ + I^{\circ}(\text{R, N}) + I^{\circ}(\text{N, X}) + I_{\text{N}}^{\circ}(\text{R, X}) \\ G^{\circ}(\text{R}_0 - \text{N} - \text{X}_0) = G^{\circ}(\text{R}_0) + G^{\circ}(\text{N}) + G^{\circ}(\text{X}_0) + \\ + I^{\circ}(\text{R}_0, \text{N}) + I^{\circ}(\text{N, X}_0)$$

Logo

$$G^{\circ}(\text{R-N-X}) = G^{\circ}(\text{R}_0 - \text{N} - \text{X}_0) + [G^{\circ}(\text{R}) - \\ - G^{\circ}(\text{R}_0)] + [G^{\circ}(\text{X}) - G^{\circ}(\text{X}_0)] + \\ + [I^{\circ}(\text{R, N}) - I^{\circ}(\text{R}_0, \text{N})] + \\ + [I^{\circ}(\text{N, X}) - I^{\circ}(\text{N, X}_0)] + I_{\text{N}}^{\circ}(\text{R, X}) \quad \text{III.18}$$

Por outro lado, podemos desenvolver $G^{\circ}(\text{R-N-X})$ em série de Taylor, admitindo, sem prejuízo do seu significado físico, que é uma função contínua de duas variáveis independentes, R e X , representando estas uma propriedade intrínseca dos grupos R e X , única res-

ponsável pela sua interacção mútua. Nestas condições, será:

$$\begin{aligned}
 G^{\circ}(R-N-X) &= G^{\circ}(R_0-N-X_0) + \\
 &+ \left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial R} \right)_{R_0X_0} (R-R_0) + \left(\frac{\partial G^{\circ}}{\partial X} \right)_{R_0X_0} (X-X_0) + \\
 &+ \left(\frac{\partial^2 G^{\circ}}{\partial R^2} \right)_{R_0X_0} \cdot \frac{(R-R_0)^2}{2} + \\
 &+ \left(\frac{\partial^2 G^{\circ}}{\partial X^2} \right)_{R_0X_0} \cdot \frac{(X-X_0)^2}{2} + \\
 &+ \left(\frac{\partial^2 G^{\circ}}{\partial R \partial X} \right)_{R_0X_0} (R-R_0)(X-X_0) + \dots \quad \text{III.19}
 \end{aligned}$$

Os termos dependentes das variáveis R e X podem agrupar-se e, comparando o resultado obtido com a expressão III.18, conclui-se imediatamente que a sua soma terá de ser igual a

$$[G^{\circ}(R) - G^{\circ}(R_0)] + [I^{\circ}(R, N) - I^{\circ}(R_0, N)]$$

e

$$[G^{\circ}(X) - G^{\circ}(X_0)] + [I^{\circ}(N, X) - I^{\circ}(N, X_0)]$$

respectivamente. A soma dos termos que dependem das duas variáveis R e X , será portanto igual ao coeficiente de interacção $I_N^{\circ}(R, X)$, isto é:

$$I_N^{\circ}(R, X) = \left(\frac{\partial^2 G^{\circ}}{\partial R \partial X} \right)_{R_0X_0} (R-R_0)(X-X_0) + \dots \quad \text{III.20}$$

Como o valor da derivada parcial $\left(\frac{\partial^2 G^{\circ}}{\partial R \partial X} \right)_{R_0X_0}$

é constante, pois depende só do composto de referência R_0-N-X_0 , o coeficiente de interacção pode realmente separar-se em dois factores independentes, funções só de R e de X , como desejávamos demonstrar. O valor da derivada corresponde, por seu lado, ao factor de transmissão τ_N , em virtude da expressão III.8.

Deve, porém, notar-se que isto só é válido para pequenas variações de R e X , isto é, para pequenas modificações estruturais que não impliquem grandes diferenças na energia de interacção $R-X$. Para variações considerá-

veis, os termos de ordem superior em III.19 tornam-se importantes e ficará

$$\begin{aligned}
 I^{\circ}(R, X) &= (R-R_0)(X-X_0) \left[\left(\frac{\partial^2 G^{\circ}}{\partial R \partial X} \right)_{R_0X_0} + \right. \\
 &+ \left. \left(\frac{\partial^3 G^{\circ}}{\partial R^2 \partial X} \right)_{R_0X_0} \cdot \frac{(R-R_0)}{2} + \right. \\
 &+ \left. \left(\frac{\partial^3 G^{\circ}}{\partial R \partial X^2} \right)_{R_0X_0} \cdot \frac{(X-X_0)}{2} + \dots \right] \quad \text{III.21}
 \end{aligned}$$

Nestas condições, o termo de interacção já não é factorizável, pois o coeficiente de $(R-R_0)(X-X_0)$ é função de R e X , e, normalmente, não deverão obter-se correlações lineares de energia livre.

REFERÊNCIAS GERAIS:

- J. E. Leffler e E. Grunwald: «Rates and equilibria of organic reactions», J. Wiley & Sons, New York, 1963.
 J. Hine: «Physical Organic Chemistry», Mc Graw-Hill Book Co., New York — 1962 (2.ª edição).

CAPÍTULO IV

A EQUAÇÃO DE HAMMETT

4.1 — EFEITOS DE SUBSTITUINTES: GENERALIDADES

A introdução de certos substituintes nos compostos aromáticos tem um efeito por vezes espectacular nas suas reacções, tanto no caso em que o centro reaccional faz parte do próprio núcleo aromático como quando está situado numa cadeia lateral.

A teoria electrónica da valência permite explicar estes efeitos com relativa simplicidade e, embora em alguns casos haja ainda um certo desacordo entre os vários

autores, existe um conjunto de princípios bem estabelecidos que permite relacionar satisfatoriamente a estrutura dos compostos com a sua reactividade.

De um modo geral, podem considerar-se três tipos de *efeitos de substituintes*, afectando em maior ou menor grau as variações energéticas que têm lugar nas reacções químicas. Estes três tipos são os seguintes:

- a) Efeitos electrostáticos ou polares;
- b) Efeitos de ressonância ou conjugação;
- c) Efeitos estereoquímicos.

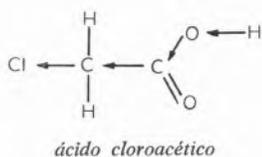
a) Efeitos polares

Os efeitos polares dos substituintes derivam da sua maior ou menor electronegatividade e são determinados pelas forças de COULOMB geradas pela separação de cargas na molécula considerada (39). Segundo a sua acção é transmitida através das ligações químicas ou através do espaço livre intramolecular, assim se subdividem em:

- a_1 Efeitos indutivos;
- a_2 Efeitos de campo.

Alguns autores, no entanto, pretendem que se trata apenas de duas maneiras diferentes de encarar o mesmo fenómeno (40), enquanto que outros opinam que ambos os efeitos têm lugar e são independentes (41, 42); foram mesmo feitas tentativas no sentido de determinar as respectivas contribuições (43), mas até ao presente não parece ter sido encontrada solução definitiva para o problema (44).

Na literatura de química orgânica é mais corrente a interpretação dos efeitos polares dos substituintes em termos de efeitos indutivos; os deslocamentos electró-



nicos resultantes indicam-se muitas vezes por pequenas flechas nas fórmulas dos compostos, como se exemplifica acima no caso do ácido cloroacético; esta representação tem, porém, o inconveniente de não pôr em evidência a diminuição do efeito indutivo através da cadeia (45) o que, aliás, é mais compreensível em termos de efeito de campo.

Própriamente quanto ao sentido de deslocamento, diz-se que os grupos com maior afinidade electrónica que o hidrogénio («grupos electroattractores») exercem um *efeito indutivo negativo* ($-I$) e os grupos com menor afinidade electrónica que o hidrogénio («grupos electrorepulsores») exercem um *efeito indutivo positivo* ($+I$). Na tabela IV.1 indicam-se os substituintes mais correntes, divididos segundo estas categorias.

Tabela IV.1

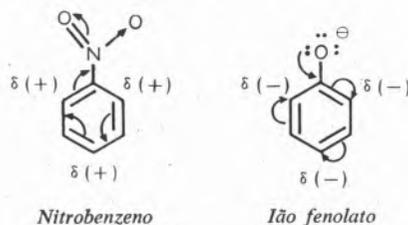
EFEITO INDUTIVO DE ALGUNS SUBSTITUINTES

Grupos $-I$		Grupos $+I$	
$-\text{NH}_3^+$	$-\text{CHO}$	$-\text{OR}$	$-\text{CH}_3$
$-\text{NR}_3^+$	$-\text{C}=\text{O}$	$-\text{SH}$	$-\text{CH}_2-\text{R}$
$-\text{NO}_2$	$-\text{F}$	$-\text{SR}$	$-\text{CH}-\text{R}_2$
$-\text{C}\equiv\text{N}$	$-\text{Cl}$	$-\text{CH}=\text{CH}_2$	$-\text{CR}_3$
$-\text{COOH}$	$-\text{Br}$	$-\text{CR}=\text{CR}_2$	$-\text{COO}^-$
$-\text{COOR}$	$-\text{OH}$	$-\text{C}\equiv\text{CH}$	

b) Efeitos de ressonância

Os efeitos de ressonância ou conjugação requerem já uma interpretação em termos da teoria dos orbitais moleculares (46, 47), mas, classicamente, podem considerar-se devidos à contribuição de várias formas canónicas para a molécula considerada, levando a uma distribuição real de cargas não aparente na fórmula habitual.

Estes efeitos fazem-se sentir ao longo do sistema de electrões π e envolvem as ligações múltiplas, os electrões não partilhados e camadas electrónicas externas incompletas (48). A «redistribuição» de cargas operada por ressonância em relação à forma canónica representada costuma indicar-se por meio de pequenas flechas curvas, tal como nos casos do nitrobenzeno e do ião fenolato abaixo representados:

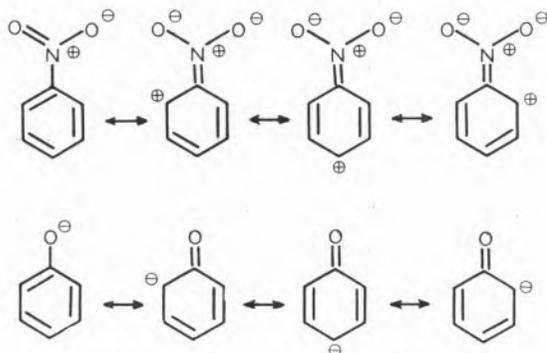


Nesta notação, os $\delta\delta$ representam cargas fraccionárias resultantes dos «deslocamentos» indicados.

De qualquer modo, é talvez preferível indicar o efeito em causa or meio de várias formas canónicas em

ressonância, método que tem a vantagem de estar mais de acordo com a definição.

Para os exemplos citados seria:



Tanto o primeiro método como o segundo põem claramente em evidência o «carácter alternado» dos átomos-constituintes do sistema conjugado e a existência de substituintes que provocam uma diminuição da densidade de carga no núcleo aromático ou um aumento da densidade de carga nesse núcleo. Os primeiros designam-se por grupos $-R$ e os segundos por grupos $+R$. Na tabela IV.2 apresentam-se os substituintes mais vulgares divididos nestas categorias, indicando também a sua classificação relativamente ao tipo de efeito indutivo que podem simultaneamente exercer.

Tabela IV.2

EFEITO DE RESSONÂNCIA DE ALGUNS SUBSTITUINTES

$+R, -I$	$-R, -I$	$+R, +I$
$-F$	$-NO_2$	$-O^-$
$-Cl$	$-C \equiv N$	$-S^-$
$-Br$	$-CHO$	$-CH_3$
$-I$	$-C=O$	$-CR_3$
$-OH$	$-R$	
$-OR$	$-COOH$	
$-OCOR$	$-COOR$	
$-SH$	$-CONH_2$	
$-SR$	$-SO_2R$	
$-NH_2$	$-CF_3$	
$-NR_2$		
$-NHCOR$		

Deve notar-se que o efeito de ressonância é maior para substituintes contendo átomos dos primeiros períodos do Quadro Periódico ($-F$, $-OH$, $-NH_2$); realmente, nestes casos, a energia, simetria e distribuição espacial

dos orbitais $2p$ respectivos são mais favoráveis para a conjugação ou coalescência com os orbitais π do núcleo aromático, do que quando se trata de orbitais com número quântico principal superior a 2.

Por outro lado, estes efeitos são também mais pronunciados quando os substituintes se encontram na posição *para* relativamente ao centro reaccional; na posição *meta* são reduzidos, e na posição *orto* são novamente importantes, o que põe mais uma vez em destaque o carácter alternado dos átomos constituintes do sistema conjugado. Nesta última posição, porém, há que ter em conta a possibilidade de existirem interacções estereoquímicas entre o substituinte e o centro reaccional, que podem falsear as conclusões estabelecidas sem atender a tal efeito.

c) Efeitos estereoquímicos

O efeito que consideramos em último lugar é o que primeiramente se reconheceu como fundamental para a interpretação de certos resultados «anormais» obtidos em muitas reacções químicas.

Pode definir-se efeito estereoquímico como aquele que um substituinte exerce pelo facto de ocupar espaço, mas sob esta definição simples abriga-se uma série de efeitos parciais que nem sempre se podem considerar separadamente. O principal deles resulta de possíveis forças de interacção directas, do tipo de VAN DER WAALS, entre o substituinte e o centro reaccional ou entre o substituinte e outra molécula reagente; estas interacções têm como resultado a deformação dos ângulos de valência na molécula substituída ou uma obstrução à aproximação das partículas reagentes. Designa-se habitualmente este efeito como «impedimento estérico» ou, talvez mais correctamente, «impedimento estereoquímico».

Podem, no entanto, existir outros efeitos diferentes do indicado, embora com a mesma origem, em especial os seguintes (49):

1. Inibição estereoquímica de ressonância;
2. Alteração da constante dieléctrica do espaço intramolecular através do qual se exerçam efeitos electrostáticos de campo;
3. Expulsão do solvente da vizinhança dos grupos funcionais, levando à alteração da entropia reaccional;
4. Formação de ligações de hidrogénio intramoleculares envolvendo os grupos funcionais.

No caso dos compostos aromáticos, os efeitos esteoquímicos são especialmente importantes para os derivados *orto*-substituídos, como já referimos, pelo que, dada a dificuldade de uma estimativa correcta de todas as contribuições parciais para esses efeitos, se tornou habitual considerar apenas derivados *meta* e *para* substituídos em estudos mecanísticos. Há, evidentemente, algumas excepções e o problema continua a merecer a atenção dos químicos teóricos, existindo hoje uma vasta literatura sobre o assunto.

4.2 — A EQUAÇÃO DE HAMMETT

O estudo do efeito dos substituintes sobre o mecanismo das reacções orgânicas, em particular das reacções de substituição, foi sempre um dos assuntos favoritos dos químicos orgânicos clássicos, que desenvolveram muitos esforços no sentido de relacionar, não só qualitativa como quantitativamente, a posição e o tipo de substituinte com as características termodinâmicas e cinéticas daquelas reacções.

A mais conhecida e mais útil das relações estabelecidas deve-se a L. P. HAMMETT, professor da Universidade de Colúmbia (U. S. A.). Este autor partiu da ideia de que, se uma série de substituintes nas posições *meta* e *para* de um núcleo benzénico tiver o mesmo efeito relativo em dois tipos diferentes de reacções, as constantes de velocidade e equilíbrio daquelas reacções devem estar relacionadas linearmente entre si; nessa base, estabeleceu uma equação em que os diversos substituintes são caracterizados por parâmetros especiais e que permite a previsão daquelas constantes, desde que um outro parâmetro característico da reacção em causa seja conhecido.

Realmente, ao representar, por exemplo, constantes de ionização de ácidos fenilacéticos substituídos em função das constantes de ionização dos ácidos benzóicos correspondentes, obtém-se uma linha recta (fig. 2) que pode traduzir-se pela equação

$$\log K = \rho \log K' + b \quad \text{IV.1}$$

onde K e K' representam as constantes de ionização acima referidas.

O mesmo aconteceria se, em vez dos ácidos fenilacéticos, se utilizassem outros compostos, como os ácidos fenilsulfónicos ou fenilbóricos substituídos, e se, em vez

de reacções de ionização, se considerassem reacções de tipo diferente — de esterificação ou de hidrólise, por exemplo —, usando sempre como referência os valores das constantes de ionização dos ácidos benzóicos.

Quer isto dizer que o fenómeno descrito pela equação IV.1 é absolutamente geral, o que sugere logo a possibilidade de prever constantes características de diversos tipos de reacções por simples analogia com as de um sistema que se tome para padrão.

Este foi o caminho seguido por HAMMETT, que escolheu para referência as constantes de ionização dos ácidos

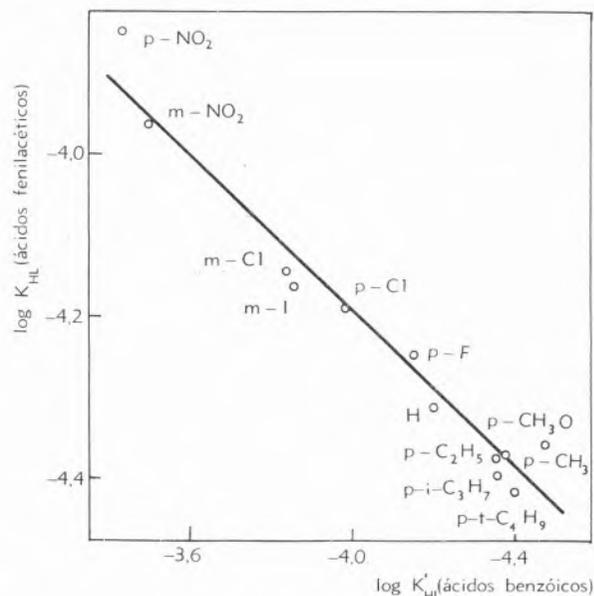


Fig. 2 — Relação entre os logaritmos das constantes de ionização dos ácidos fenilacéticos e dos ácidos benzóicos substituídos.

benzóicos substituídos, uma vez que então se conheciam já numerosos valores relativamente rigorosos daquelas constantes e se julgava perfeitamente esclarecido o mecanismo da respectiva reacção de ionização.

Representando por K a constante de equilíbrio de uma dada reacção e por K_0 a constante para a reacção correspondente com o reagente não substituído, obtém-se, a partir de IV.1

$$\log K = \rho \log K' + b$$

IV.2

$$\log K_0 = \rho \log K'_0 + b$$

Subtraindo termo a termo, vem

$$\log (K/K_0) = \rho \log (K'/K'_0) \quad \text{IV.3}$$

O valor de $\log (K'/K'_0)$ para o sistema de referência, em condições bem determinadas (constantes termodinâmicas, solvente água, temperatura 25,0 °C) é fixo e pode constituir um parâmetro característico do substituinte e da sua posição no núcleo benzénico, que se designa pela letra σ (sigma).

Nestas condições, IV.3 pode escrever-se

$$\log (K/K_0) = \rho \sigma \quad \text{IV.4}$$

forma habitual da conhecida «equação de HAMMETT». As condições de definição de σ mostram que este parâmetro é independente do tipo de reacção considerada e constitui uma medida quantitativa do *efeito polar* dos substituintes sobre um centro reaccional *situado numa cadeia lateral* do núcleo aromático; é, pois, uma medida da *densidade de carga* gerada naquele centro reaccional. Na tabela IV.3 apresenta-se uma série de valores de σ obtidos a partir das constantes de ionização dos ácidos benzóicos substituídos.

Uma análise sumária da equação IV.4, e em particular da que lhe deu origem — IV.3 —, revela imediatamente que a equação proposta por HAMMETT corresponde, de facto, a uma «correlação linear de energias livres». Na verdade, IV.3 pode escrever-se na forma

$$\Delta_R \log K = \rho \Delta_R \log K' \quad \text{IV.5}$$

e, como $\log K = -\Delta G^0/2,303 RT$, virá

$$\Delta_R \Delta G^0 = \rho \Delta_R \Delta G^{0'} \quad \text{IV.6}$$

expressão idêntica à obtida no capítulo anterior — equação III.13. Aliás, pode deduzir-se a equação IV.4 directamente a partir da expressão que exprime a variação de diferenças de energia livre nas reacções em que se modifica um substituinte, isto é:

$$\Delta_R \Delta G^0 = I_N^0(R, Y) - I_N^0(R, X) + I_N^0(R_0, X) - I_N^0(R_0, Y) \quad \text{III.5}$$

Vimos também que, se o grupo N for rígido, de modo que as interacções entre o substituinte R e o centro

reaccional se dêem sempre à mesma distância, e tal que não permita interacções directas por ressonância

Tabela III.3

VALORES DO PARÂMETRO σ DE HAMMETT, BASEADOS NAS CONSTANTES DE IONIZAÇÃO DOS ÁCIDOS BENZÓICOS SUBSTITUÍDOS. Ref.^a (37)

Substituinte	meta	para
CH ₃	-0,069 ± 0,020	-0,170 ± 0,020
C ₂ H ₅	-0,07 ± 0,100	-0,151 ± 0,020
CH(CH ₃) ₂	—	-0,151 ± 0,020
C(CH ₃) ₃	-0,10 ± 0,03	-0,197 ± 0,020
C ₆ H ₅	0,06 ± 0,05	-0,01 ± 0,05
CF ₃	0,43 ± 0,10	0,54 ± 0,10
CN	0,56 ± 0,05	0,660 ± 0,020
COCH ₃	0,376 ± 0,020	0,502 ± 0,020
COOC ₂ H ₅	0,37 ± 0,10	0,45 ± 0,10
COOH	0,37 ± 0,10	0,45 ± 0,10
COO ⁻	-0,1 ± 0,1	0,0 ± 0,1
N ₂ ⁺	1,76 ± 0,20	1,91 ± 0,20
NH ₂	-0,16 ± 0,10	-0,66 ± 0,10
NHCH ₃	—	-0,84 ± 0,10
N(CH ₃) ₂	—	-0,83 ± 0,10
NHCOCH ₃	0,21 ± 0,10	0,00 ± 0,10
NO ₂	0,710 ± 0,020	0,778 ± 0,020
PO ₃ H ⁻	0,2 ± 0,1	0,26 ± 0,10
AsO ₃ H ⁻	—	-0,02 ± 0,10
OCH ₃	0,115 ± 0,020	-0,268 ± 0,020
OC ₂ H ₅	0,1 ± 0,1	-0,24 ± 0,10
OC ₆ H ₅	0,252 ± 0,020	-0,320 ± 0,020
OH	0,121 ± 0,020	-0,37 ± 0,04
OCOCH ₃	0,39 ± 0,10	0,31 ± 0,10
SCH ₃	0,15 ± 0,10	0,00 ± 0,10
SC ₂ H ₅	—	0,03 ± 0,10
SH	0,25 ± 0,10	0,15 ± 0,10
SCN	—	0,52 ± 0,10
SO ₂ NH ₂	0,46 ± 0,10	0,57 ± 0,10
SO ₃ ⁻	0,05 ± 0,10	0,09 ± 0,10
F	0,337 ± 0,020	0,062 ± 0,020
Cl	0,373 ± 0,020	0,227 ± 0,020
Br	0,391 ± 0,020	0,232 ± 0,020
I	0,352 ± 0,020	0,18 ± 0,10

ou efeitos estereoquímicos entre R e X ou Y, se pode escrever:

$$I_N^o(R, X) = \tau_N \cdot \sigma_R \cdot \sigma_X \quad \text{III.8}$$

em que σ_R e σ_X são parâmetros característicos dos grupos R e X e τ_N é o factor de transmissão dos efeitos polares através do núcleo N.

Nestas condições, a expressão III.5 transforma-se do seguinte modo:

$$\begin{aligned} \Delta_R \Delta G^o &= \tau_N [\sigma_R \sigma_Y - \sigma_R \sigma_X + \sigma_{R_o} \sigma_X - \sigma_{R_o} \sigma_Y] = \\ &= \tau_N [\sigma_Y (\sigma_R - \sigma_{R_o}) - \sigma_X (\sigma_R - \sigma_{R_o})] \end{aligned}$$

Ou

$$\Delta_R \Delta G^o = \tau_N (\sigma_Y - \sigma_X) (\sigma_R - \sigma_{R_o}) \quad \text{IV.7}$$

que pode escrever-se, substituindo $\Delta_R \Delta G^o$ por $2,303 RT \Delta_R \log K$,

$$2,303 RT \Delta_R \log K = \tau_N (\sigma_Y - \sigma_X) (\sigma_R - \sigma_{R_o}) \quad \text{IV.8}$$

Fazendo o parâmetro σ_{R_o} , correspondente ao núcleo não substituído, igual a zero e verificando que o termo $\sigma_Y - \sigma_X$ é uma constante que só depende do tipo de reacção considerada, obtém-se

$$\log (K/K_o) = \rho'_{NXY} \cdot \sigma_R \quad \text{IV.9}$$

onde

$$\rho'_{NXY} = \frac{\rho_{NXY}}{2,303 RT} = \frac{\tau_N (\sigma_Y - \sigma_X)}{2,303 RT} \quad \text{IV.10}$$

Obtém-se, portanto, uma expressão idêntica à «equação de HAMMETT», em que as constantes de equilíbrio K e K_o são relacionadas por intermédio de dois parâmetros, um característico do substituinte R e outro característico do núcleo considerado e da reacção em que o grupo X é transformado em Y, isto é, do tipo de reacção.

A equação de HAMMETT é, pois, um caso particular da expressão mais geral para as «correlações lineares de energia livre», deduzida no capítulo anterior, como desejávamos demonstrar e como, afinal, é lógico.

4.3 — SIGNIFICADO DOS PARÂMETROS σ E ρ

Uma análise breve dos valores apresentados na tabela IV.3 permite concluir que os substituintes correspondendo a valores de σ positivos são electroattractores e os que correspondem a valores de σ negativos são electrorepulsivos. No entanto, não é possível identificar rigorosamente aqueles valores com o efeito indutivo, positivo ou negativo dos substituintes; na verdade, apesar da diferença na distância a que se exerce a sua acção, tudo indica que o efeito indutivo é praticamente o mesmo, quer o grupo considerado esteja na posição *meta*, quer na posição *para*. Quer isto dizer que a diferença dos valores de σ numa posição e noutra se deve, sobretudo, ao efeito de ressonância, que é, como vimos, mais importante na posição *para*.

De acordo com esta ideia, a diferença $\sigma_p - \sigma_m$ pode ser tomada como medida do efeito de ressonância de um dado substituinte (50), e na tabela IV.4 pode verificar-se que esta diferença se torna mais negativa à medida que o poder «electrodoador» por ressonância (+R) dos grupos aumenta.

Tabela IV.4

VALORES DE $\sigma_p - \sigma_m$ PARA VÁRIOS SUBSTITUINTES

Substituinte	$\sigma_p - \sigma_m$	Substituinte	$\sigma_p - \sigma_m$
COCH ₃	+ 0,13 ± 0,04	Br	-0,16 ± 0,03
CN	+ 0,10 ± 0,07	Cl	-0,15 ± 0,04
NO ₂	+ 0,07 ± 0,04	F	-0,28 ± 0,04
C ₆ H ₅	-0,07 ± 0,10	OCH ₃	-0,39 ± 0,04
C(CH ₃) ₃	-0,10 ± 0,05	OH	-0,49 ± 0,06
CH ₃	-0,10 ± 0,04	OC ₆ H ₅	-0,57 ± 0,04

Assim, para grupos +R, como -OR, -SR, -NR₂, etc., deverá ser $\sigma_p < \sigma_m$, enquanto que para grupos -R, como -COR, -CN, -NO₂ e outros, deverá ser $\sigma_p > \sigma_m$.

Estas conclusões não podem considerar-se rigorosamente verdadeiras, até porque em alguns casos a ressonância com certos substituintes produz efeitos indutivos se-

cundários. É o que acontece, por exemplo com o grupo $-\text{NH}_2$ na posição *meta*; a contribuição de estruturas do tipo de



justifica a existência de uma certa polaridade negativa nos átomos de carbono adjacentes ao grupo funcional X e esta provoca um aumento do efeito indutivo do substituinte. O mesmo fenómeno é responsável pela alteração da ordem de efeito indutivo $\text{F} > \text{Cl} > \text{Br} > \text{I}$, que seria de esperar na base da electronegatividade destes elementos.

Problemas como este justificam que ainda não se tenha conseguido uma interpretação quantitativa dos valores de σ em termos de ressonância e efeito indutivo, apesar de, nos últimos anos, terem aparecido contribuições importantes nesse sentido (51).

O que se disse para um único substituinte pode generalizar-se para vários substituintes, muito embora as condições impostas para a existência de uma correlação sejam mais dificilmente obedecidas.

Em casos simples, se os efeitos dos substituintes forem exclusivamente polares, é válida a equação

$$\Delta_R \log K = \rho \sum_i \sigma_i \quad \text{IV.11}$$

em que $\sum_i \sigma_i$ é o somatório dos respectivos valores de σ . Uma equação deste tipo pressupõe uma independência de efeitos daqueles substituintes, que, tal como na definição original de HAMMETT, se consideraram apenas nas posições *meta* e *para*, isto é, bem afastados do centro reaccional.

Em princípio, tanto a equação IV.11 como a equação simples de HAMMETT deveriam ser válidas para substituintes na posição *orto*, mas, como já fizemos notar, há que ter em conta a possível ocorrência de impedimentos estereoquímicos relativamente ao grupo funcional ou ao segundo reagente, o que poderá modificar as variações «normais» de energia livre nas reacções consideradas.

Resta considerar o parâmetro ρ , que, por seu lado, depende da natureza das reacções e das condições em que estas são efectuadas, podendo dizer-se que mede a sua susceptibilidade às variações de posição e tipo de substituinte.

Um valor de ρ positivo significa que as reacções são favorecidas pela diminuição de densidade de carga no centro reaccional; um valor de ρ negativo, que elas são favorecidas pelo aumento da densidade de carga nesse centro. Valores de ρ da ordem de zero não permitem conclusões acerca da influência dos substituintes, até porque bastará muitas vezes uma pequena alteração de temperatura para que aquele parâmetro varie, tomando então um sinal positivo ou negativo conforme os casos (37b).

Para a ionização dos ácidos benzóicos substituídos, em água e à temperatura de 25,0 °C é, por definição, $\rho = +1$; só nesta base é possível manter a uniformidade dos conceitos e obter valores de σ .

O valor de ρ é fundamental para a interpretação dos mecanismos reaccionais, devendo, no entanto, notar-se, que o seu significado depende da interpretação dada aos valores de σ . Na realidade, ρ é apenas um factor de proporcionalidade e qualquer discussão dos valores deste parâmetro requer uma análise cuidada da espécie de efeitos provocados na reacção em causa pela variação de substituinte.

O próprio HAMMETT reconheceu que a causa mais importante para alguns desvios encontrados, relativamente à sua equação original, era a existência simultânea de dois ou mais tipos de efeitos dos substituintes, em particular a possível interacção directa destes com os centros reaccionais ou fenómenos da conjugação.

É claro que, se estes efeitos forem independentes, poderemos introduzir termos adicionais na equação IV.4, tal como se fez para o caso mais geral (v. equação III.17). Virá então:

$$\Delta_R \log K = \rho' \sigma' + \rho'' \sigma'' + \dots$$

Admitindo que os efeitos considerados são funções regulares da natureza e posição do substituinte (os casos em que isto não aconteça dão origem a pontos singulares), a predominância de um ou outro efeito teria como consequência uma curvatura nos gráficos $\Delta_R \log K - \sigma$ (HAMMETT); em casos extremos de variação abrupta de mecanismo obtém-se mesmo um gráfico angular. As figuras 3a e 3b exemplificam estas hipóteses.

O comportamento exemplificado na figura 3a é o mais vulgar, encontrando-se, por exemplo, na reacção de ionização dos fenóis (51) e no caso das reacções de formação de complexos de platina (II) com estirenos substituídos (52).

Nestes casos não se pode calcular um valor de ρ , mas os próprios gráficos dão uma ideia dos efeitos operantes.

Nem sempre, porém, a multiplicidade de efeitos é evidente, podendo até passar despercebida pelo facto de se obterem correlações lineares normais; basta para isso que se explore apenas uma gama estreita de valores

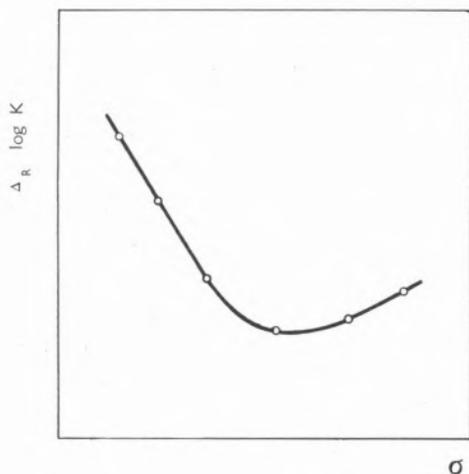


Fig. 3a — Variação gradual de mecanismo

seriam constantes para todos os tipos de reacções, o que não é lógico nem admissível.

O significado dos valores de ρ depende pois de significado dos valores de σ na reacção em causa e a análise destes deve preceder sempre a interpretação daqueles, tanto mais que a previsão teórica de valores de ρ parece ser ainda um alvo relativamente distante (53, 54).

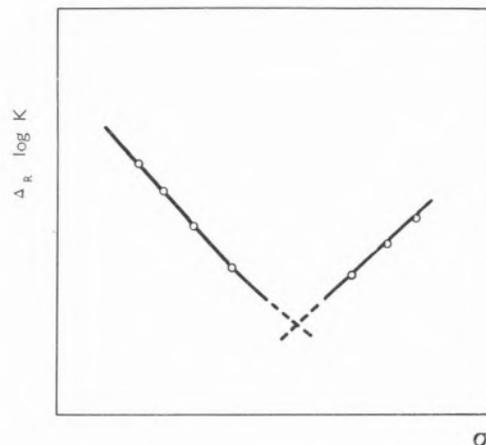


Fig. 3b — Variação abrupta de mecanismo

de σ , evidenciando apenas uma parte dos gráficos, ou que se verifique uma relação de proporcionalidade entre esses efeitos, o que equivale a transformar a equação IV.12 em

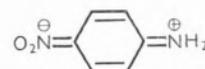
$$\Delta_R \log K = \rho' \sigma' + \rho'' \sigma'' + \dots = \rho' (\sigma' + \frac{\rho''}{\rho'} \sigma'' + \dots) = \rho' \sigma \quad \text{IV.13}$$

sendo $\sigma = \sigma' + \frac{\rho''}{\rho'} \sigma'' + \dots$. É claro que a existência de uma correlação nestas condições implica a constância de $\frac{\rho''}{\rho'}$, $\frac{\rho'''}{\rho'}$, etc., em toda a gama de substituintes; em princípio, porém, os valores de σ não deverão coincidir com os valores originais de HAMMETT, obtidos a partir das reacções de ionização dos ácidos benzóicos, o que não quer dizer que o mecanismo operante nesta reacção seja único. Na realidade não o é, como já vimos (vd. pág. 40), e os valores de σ determinados nesta base não podem ser de aplicação universal; se assim fosse, os cocientes ρ''/ρ' , ρ'''/ρ'' , etc.,

4.4 — GENERALIZAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT

Conforme se disse na alínea anterior, uma das causas mais importantes para os desvios encontrados em certas reacções e com determinados substituintes é a possível interacção directa entre substituintes e centros reaccionais, devida a fenómenos de ressonância ou conjugação. Considerando, por exemplo, a correlação entre constantes de ionização de ácidos conjugados de anilinas substituídas e os valores do parâmetro σ de HAMMETT (fig. 4) verifica-se que os pontos para os substituintes $-\text{NO}_2$, $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ e $-\text{COOC}_2\text{H}_5$ na posição *para* ficam acima da linha recta que relaciona satisfatoriamente todos os outros derivados.

Estes desvios são claramente devidos a efeitos de conjugação, o que no caso da *p*-nitroanilina pode justificar-se admitindo a contribuição da forma canónica seguinte, que não tem correspondente no caso dos ácidos benzóicos:



O mesmo acontece com os outros derivados indicados e, de um modo geral, quando: (a) o substituinte tem tendência para atrair electrões (substituinte $-R$) e o centro reaccional possui átomos com pares de electrões

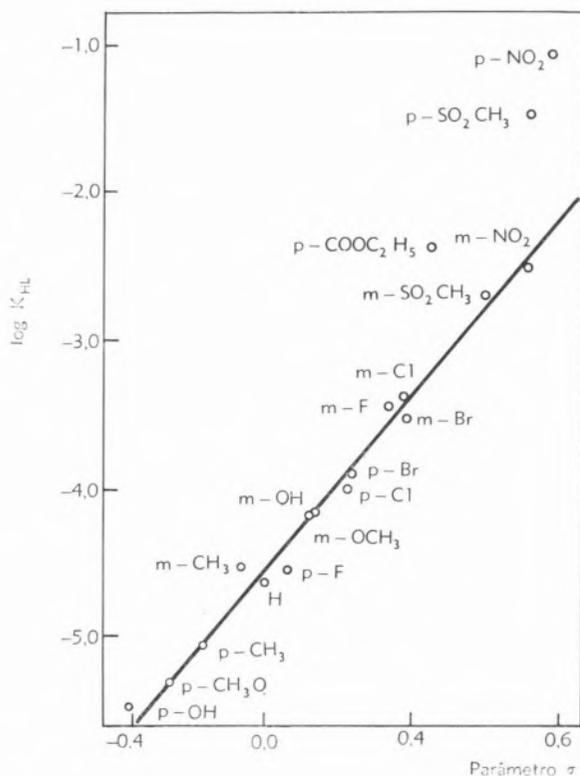


Fig. 4 — Correlação entre as constantes de ionização dos ácidos conjugados de anilinas substituídas e o parâmetro σ de HAMMETT.

não partilhados adjacentes ao núcleo aromático substituído; (b) o substituinte possui átomos com pares de electrões não partilhados adjacentes ao núcleo aromático substituído (substituinte $+R$) e o centro reaccional tem tendência para atrai-los.

Estes desvios levaram diversos autores a sugerir a introdução de novos conjuntos de parâmetros para os substituintes: um deles seria válido para reacções de anilinas, fenóis, etc., com substituintes possuindo uma tendência definida para atrair electrões, isto é, substituintes $-R$ (conjunto σ^-) (55); outro seria válido para substituintes susceptíveis de entrar em ressonância com o centro reaccional mas com tendência para ceder electrões, isto é, substituintes $+R$ (conjunto σ^+) (56, 57). Na tabela IV.5 apresentam-se valores do parâmetro σ^- e na tabela IV.6 os valores do parâmetro σ^+ .

Tabela IV.5

VALORES DO PARÂMETRO σ^- PARA SUBSTITUÍNTES NA POSIÇÃO *PARA* (1). Ref.^a (58)

Substituinte	σ^-	Substituinte	σ^-
COOH	+ 0,728	COCH ₃	+ 0,874
COOCH ₃	+ 0,632	CN	+ 1,000
COOC ₂ H ₅	+ 0,678	N ₂ ⁺	+ 3,15
COOCH ₂ C ₆ H ₅	+ 0,667	NO ₂	+ 1,270
CONH ₂	+ 0,627	SO ₂ CH ₃	+ 1,049
CHO	+ 1,126	CH = CHC ₆ H ₅	+ 0,619

Com estes parâmetros conseguem-se novamente boas correlações que podem traduzir-se por uma equação de HAMMETT generalizada

$$\Delta_R \log K = \rho \sigma' \quad \text{IV.14}$$

sendo σ' o parâmetro mais adequado para o substituinte no reagente considerado: σ , σ^+ ou σ^- .

Esta equação é, sobretudo, válida para reacções de anilinas, fenóis, tiofenóis e outros compostos em que se dão efeitos de conjugação pronunciados com certos substituintes.

Deve, porém, notar-se que não é muito justificável es colher conjuntos de valores de σ' bem definidos, pois o grau de conjugação substituinte-centro reaccional varia de sistema para sistema e poderão aparecer valores

Tabela IV.6

VALORES DO PARÂMETRO σ^+ . Ref.^a (57)

Substituinte	σ^+ meta	σ^+ para
CH ₃	- 0,066	- 0,311
<i>t</i> -C ₄ H ₉	- 0,059	- 0,256
OCH ₃	+ 0,047	- 0,778
C ₆ H ₅	+ 0,109	- 0,179
NH ₂	- 0,16	- 1,3
OH	—	- 0,92
COOH	+ 0,322	+ 0,421
COO ⁻	- 0,028	- 0,023
CN ⁻	+ 0,562	+ 0,659
F	+ 0,352	- 0,073
Cl	+ 0,399	+ 0,114
Br	+ 0,405	+ 0,150
I	+ 0,359	+ 0,135

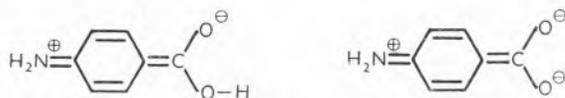
(1) Para os substituintes na posição *meta* os efeitos de conjugação são bastante reduzidos e podem utilizar-se os valores de σ (Hammett) — Tabela IV.3 —.

intermédios mais razoáveis que os de qualquer dos conjuntos fixos. Vários autores são desta opinião e, por exemplo, VAN BEKKUM, VERKADE e WEPSTER (59) preferiram seleccionar um certo número de substituintes primários para os quais os efeitos de ressonância directa com o centro reaccional fossem impossíveis, baseando uma única escala de valores de σ' nesses substituintes (escala σ^n — sigma normal). Também TAFT e LEWIS (60) seguiram um caminho análogo, definindo uma série de valores de σ^o para substituintes não susceptíveis de efeitos conjugativos directos com o centro reaccional. Em relação a estes valores de σ^n ou σ^o podem obter-se valores de ρ para cada reacção, utilizando novamente a equação de HAMMETT modificada:

$$\Delta_R \log K = \rho \sigma^n \quad \text{ou} \quad \Delta_R \log K = \rho \sigma^o \quad \text{IV.15}$$

A partir deste valor de ρ obtêm-se novos valores de σ' «secundários» ou «efectivos» para os restantes substituintes.

Este método é válido mesmo para os ácidos benzóicos, dado que alguns substituintes são susceptíveis de ressonância com os grupos $-\text{COOH}$ e $-\text{COO}^-$, por exemplo $-\text{NH}_2$:



Nestas condições deverão aparecer discordâncias acen tuadas entre alguns valores de σ^o e os valores correspondentes do parâmetro σ de HAMMETT.

Na tabela IV.6 apresentam-se diversos valores de σ^o , não só para os substituintes primários (flúor, cloro, bromo, iodo, metil, acetil e nitro) como para outros, em reacções onde não sofram efeitos de ressonância directa com o centro reaccional. Incluem-se os valores de σ (HAMMETT) para comparação. Deve notar-se que os valores de σ^n propostos por VAN BEKKUM & col. (59) diferem, por vezes apreciavelmente, de σ^o .

Além das reacções utilizadas para a definição da escala, muitas outras dão melhores correlações com σ^n ou σ^o do que com σ . É o caso das reacções de ionização dos ácidos fosfóricos (61) e dos iões piridínio em água (62) e a formação de pares iónicos entre ácidos benzóicos e 1,3-difenilguanidina em benzeno (63).

Estes novos parâmetros constituem um melhoramento considerável relativamente ao parâmetro original, tanto no que diz respeito à qualidade das correlações como

Tabela IV.7

VALORES DE σ^o (Ref.^a 51) E σ (Tabela IV.3)

Substituinte	σ^o meta	σ meta	σ^o para	σ para
$\text{N}(\text{CH}_3)_2$	-0,15	—	-0,44	-0,83
OCH_3	0,13	0,115	-0,12	-0,268
NH_2	-0,14	-0,16	-0,38	-0,66
F	0,35	0,337	0,17	0,062
Cl	0,37	0,373	0,27	0,227
Br	0,38	0,391	0,26	0,232
I	0,35	0,352	0,27	0,18
CH_3	-0,07	-0,069	-0,15	-0,170
CN	0,62	0,56	0,69	0,66
COOR	0,36	0,37	0,46	0,45
COCH_3	0,34	0,376	0,46	0,502
NO_2	0,70	0,710	0,82	0,778

à sua utilização para a análise de efeitos conjugativos directos. Deve, no entanto, dizer-se que com substituintes como $-\text{NH}_2$, $-\text{OH}$, e grupos com carga eléctrica, que podem sofrer fortes interacções com os solventes (ligações de hidrogénio ou de VAN DER WAALS), se obtêm também desvios importantes, que devem ser tomados em consideração. Em princípio, poderiam utilizar-se outros valores de σ' mais adequados, mas é discutível se isso será realmente conveniente, por conduzir a uma proliferação de parâmetros, diminuindo assim a utilidade destes.

Deve referir-se, em conclusão, que existem outras formas modificadas da equação de HAMMETT, das quais a mais importante é a conhecida «equação de TAFT» (64, 65):

$$\Delta_R \log K = \rho^* \sigma^* \quad \text{IV.16}$$

Esta equação é aplicável a compostos alifáticos em que o centro reaccional não faz parte de um sistema conjugado e em que o grau de interacção estereoquímica entre os substituintes e aquele centro não varia no decorrer das reacções.

Os símbolos utilizados têm o mesmo significado que nas equações anteriores e só σ^* , que se designa por «constante polar do substituinte» e representa o poder electrotractor desse substituinte através da cadeia alifática, varia no modo de definição. Na realidade,

a reacção que TAFT tomou como base para aquela definição não é a ionização dos ácidos carboxílicos mas sim a hidrólise ácida e básica de ésteres α -substituídos. Este problema está, no entanto, fora do âmbito do presente trabalho, pelo que não nos alongamos mais nesta análise sucinta das modificações e extensões propostas para a equação de HAMMETT.

REFERÊNCIAS GERAIS :

L. P. Hammett: «Physical Organic Chemistry», Mc Graw Hill Book Co., New York, N. Y., 1940.
 J. F. Jaffé: *Chemical Reviews*, **53**, 191-261 (1953).
 R. W. Taft Jr.: «Steric Effects in Organic Chemistry», J. Wiley & Sons, Inc. New York, N. Y., 1956, Capítulo 13.
 E. S. Gould: «Mechanism and Structure in Organic Chemistry», Holt, Rinehart and Winston, New York, N. Y., 1959, Capítulo 7.
 P. R. Wells: *Chemical Reviews*, **62**, 171-219 (1962).

σ_R	parâmetro característico do grupo R
σ_X	parâmetro característico do grupo X
τ_N	factor de transmissão através de N
ρ	parâmetro característico das reacções (HAMMETT)
σ	parâmetro característico dos substituintes (HAMMETT)
σ^+	parâmetro para substituintes +R
σ^-	parâmetro para substituintes -R
σ^o e σ^{II}	parâmetro para substituintes que não sofrem efeito conjugativos
σ^*	parâmetro para substituintes em compostos alifáticos (TAFT)
σ'	parâmetro «efectivo» para os substituintes
S_f	factor de estabilização: $\Delta_R \log K_{ML_p} - \rho \Delta_R \log K_{HL}$
ρ'	coeficiente angular da correlação de S_f com σ' , característico das reacções de complexação
Δ_R	operador «diferença após substituição de R_o por R»
ln	logaritmo natural
log	logaritmo decimal
NITA	ácido nitrilotriacético
ACAC	acetilacetona
py	piridina
DBH	diacetil-bis (benzoi-hidrazina)
MPDE	éster dimetilico da mesoporfirina

SIMBOLOGIA. ABREVIATURAS

M	ião de um metal
L	ligando
[X]	concentração molar de X
$G^o(X)$	energia livre padrão de X, em solução, segundo GIBBS
$\bar{G}^o(X)$	energia livre molar parcial de X, em solução, no estado de referência, segundo GIBBS
ΔG^o	variação de energia livre padrão (energia livre ligacional)
$H^o(X)$	entalpia padrão de X, em solução
ΔH^o	variação da entalpia padrão (entalpia ligacional)
$S^o(X)$	entropia padrão de X, em solução
ΔS^o	variação da entropia padrão (entropia ligacional)
K_{ML}	constante de estabilidade estequiométrica do complexo ML
K_{HL}	constante de formação estequiométrica da espécie HL
$\beta_p^{ML_p}$	constante de estabilidade global estequiométrica do complexo ML_p
R	substituinte
N	núcleo ou radical substituído
X	grupo que contém o centro reaccional
R	variável característica de R, responsável pela sua interacção com X
X	variável característica de X, responsável pela sua interacção com R

ABSTRACT

In the first part of this paper the problem of metal to ligand π -bonding and the type of experimental evidence brought in support of the hypothesis of its formation are examined and the possibility of demonstrating the occurrence of these bonds from the values of stability constants of complexes where they may exist, is discussed in particular. In order to establish the method of analysis of the experimental results, the theoretical foundations of the free energy extra-thermodynamic correlations are briefly reviewed and the special case of HAMMETT's equation and other formally analogous equations is considered in detail.



ACTUALIDADES

ENSINO «COMPLEMENTAR» DA QUÍMICA EM 1968

Entrou-se nas Faculdades de Ciências no 4.º ano da nova Reforma, ano decisivo, com as suas cadeiras complementares. São estas que criam o Químico a partir dum aluno ainda «híbrido», segundo os planos do Prof. Mendonça Monteiro, a cuja memória mais uma vez prestamos homenagem como inspirador da Reforma do ensino da Química.

Com efeito, se a recente Reforma das Faculdades de Ciências tem encontrado críticos, serão forçosamente estes menos severos no caso da Química, porque, na realidade, depende agora apenas dos corpos docente e discente encher de vida a palavra seca e inanimada da lei.

Nas cadeiras gerais ainda podemos trabalhar com métodos antigos e convencionais da Ciência descritiva, processo dogmático, sempre perigoso, que permite ao Professor aplicar métodos de dialética didáctica e aos alunos a decorar matéria sem a digerir, procurar assimilá-la sem recorrer ao seu espírito crítico, indispensável ao futuro cientista.

Estes processos não «vingam» nas cadeiras complementares, que só se estudam com os olhos bem abertos às novas perspectivas da Ciência actual. Quem entra mesmo na teoria da disciplina iluminada por prática elucidativa, quem deixa de decorar preferindo compreender penetra nos segredos da Química Inorgânica moderna que já a minha geração há 40 anos considerou como definitivamente desvendados. Quem compreende que a Química Orgânica interpretada à luz da teoria electrónica, não só vai criando novas indústrias como a Química macromolecular com compostos cada vez mais diferenciados e com propriedades previsíveis mesmo antes da sua síntese realizada, mas também, as «nuances» de que dispõe a Química do carbono, fomenta possibilidades de analogia da Ciência comparada que pode fecundar até outros ramos da Química? A Química Inorgânica e Orgânica, nos seus processos, aproximam-se cada vez mais da Química-Física, que por seu lado, se encontra vizinha, sem fronteiras, da Física, aprendendo com ela e ao mesmo tempo ajudando a interpretá-la quando esta se torna muito abstracta. Mas de qualquer maneira quem toca as teclas da Química-Física num só ano?

É significativo que a lei prevê a programação das cadeiras gerais, mas não das complementares, atribuindo assim gravíssimas responsabilidades aos professores, ao seu critério e aos seus dons pedagógicos, que devem tender para a criação de profissionais, e não de poetas amadores, pouco disciplinados, aos professores, que devem inspirar a fantasia dos alunos, já que não podem «ensinar» toda a matéria.

É evidente que o aluno do quarto ano já não recorre ao apontamento, o «digest» de quem não tem órgãos digestivos. Tem de começar a estudar, não só mediante trabalhos e monografias, mas também a aprender a procurar literatura original nas revistas das especialidades e nos «Abstracts», para preparar uma investigação científica realmente nacional.

Mas isto é já programa do quinto ano.

KURT JACOBSCHN

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Tomou posse do cargo de presidente da União o académico V. N. Kondratiev (Academia das Ciências, Instituto de Física-Química, Vorobjevskoje chaussée 2-b, Moscovo V-334, U.R.S.S.), que sucede ao Prof. W. Klemm. O Dr. A. L. G. Rees (CSIRO, Chemical Research Laboratories, GPO-Box 4331, Melbourne, Australia) sucede ao académico Kondratiev no cargo de vice-presidente. Continua como secretário-geral o Dr. R. Morf e como tesoureiro o Prof. J. C. Bailar Jr.

SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE

PRIX DU CINQUANTENAIRE AVIS DE CONCOURS

1. La Société de Chimie Industrielle (28, rue Saint-Dominique, Paris 7^{ème} et 80, route de Saint-Cloud, 92 — Rueil-Malmaison) décernera en mai 1968, à l'occasion du cinquantième anniversaire de sa fondation, un prix dénommé «Prix du Cinquantenaire de la Société de Chimie Industrielle».
2. Ce prix ne sera décerné qu'une fois; il sera d'un montant minimum de 50 000 F. français et pourra être d'un montant supérieur. Le chiffre définitif sera fixé avant le 30 juin 1967 et fera l'objet d'un avis qui paraîtra aux mêmes endroits que le présent avis.
3. Le prix sera décerné par un jury international siégeant à Paris; ce jury a été constitué par le Comité du Cinquantenaire.
4. Le prix sera attribué à l'auteur d'une importante invention ou découverte de chimie, ayant déjà fait l'objet d'une application industrielle ou tout au moins ayant réuni tous les éléments nécessaires pour une application industrielle.

Les mémoires devront témoigner d'un niveau élevé de création industrielle ou technique pour le bienfait de l'humanité.

La première manifestation publique écrite de l'invention ou découverte proposée devra être postérieure au 1^{er} janvier 1945.

5. Le concours sera ouvert à toute personne physique ou équipe de personnes physiques de toutes nationalités.
6. Le Prix du Cinquantenaire ne pourra pas être attribué à une personnalité ayant déjà été honorée d'un prix scientifique ou technique international.

FEDERAÇÃO EUROPEIA DE ENGENHARIA QUÍMICA

Na última reunião da Federação, realizada em Londres em 14 de Junho de 1966, foram admitidos dois novos membros:

Chemical Engineering Section,
Czechoslovak Chemical Society,
Stepánská 15,
Prague 2 — Checoslováquia

Koninklijke Vlaamse Ingenieursvereniging,
Ingenieurs-huis,
Jan van Rijswijklaan 58,
Antwerpen 1 — Bélgica.

COMISSÃO COORDENADORA DA INVESTIGAÇÃO PARA A O. T. A. N.

BOLSAS DE ESTUDO DA O. T. A. N.

Sob o patrocínio do Comité Científico da Organização do Tratado do Atlântico Norte (O. T. A. N.), vai entrar em execução o 10.º ano do programa de bolsas de estudo, a que poderão concorrer todos os licenciados com interesse pela investigação científica que pretendam realizar trabalhos ou prosseguir os seus estudos nos domínios da Matemática, Física, Química, Biologia, Engenharia e Medicina não clínica.

Os pedidos de bolsas, a formular em impresso próprio, deverão ser apresentados ou enviados à COMISSÃO COORDENADORA DA INVESTIGAÇÃO PARA A O.T.A.N. (Presidência do Conselho — Palácio de São Bento — Lisboa) até ao dia 15 de Fevereiro do corrente ano.

Quaisquer informações podem ser solicitadas ao secretário da Comissão, pessoalmente, por escrito ou pelo telefone 66 01 41.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

8.ª DIDACTA

Conforme estava anunciado, realizou-se em Basileia, de 24 a 28 de Junho de 1966, a 8.ª Feira Europeia de Material Didáctico, nos edifícios da Feira Suiça de Amostras.

Durante alguns dias a cidade de Basileia foi o ponto de encontro de pedagogos e especialistas de ensino e formação, vindos de todo o Mundo. Cerca de 960 empresas fabricantes ou distribuidores de material didáctico e de equipamento escolar, de 15 países, expuseram o seu material, ocupando mais de 35 000 m² de área, com uma apresentação cuidada e de bom gosto.

A apresentação de máquinas didácticas e de laboratórios para o ensino de línguas, aliados à utilização de todos os meios modernos oferecidos pela Ciência e pela Técnica, para uma formação racional e sugestiva, despertaram enorme interesse por esta exposição.

O «dia do professorado», em 24 de Junho, marcou a abertura de uma feira que certamente terá grande repercussão, quer na Europa, quer em muitos outros países.

Este acontecimento foi um meio de valorização para o público em geral e de grande utilidade para os especialistas, dada a vasta apresentação de material didáctico destinado ao ensino de todos os ramos e de todos os graus escolares e cursos para adultos.

O material apresentado estava classificado em 20 grandes grupos, que abrangiam o ensino das línguas, equipamento de ensino, cartas e quadros murais, meios áudio-visuais, jogos, canto coral, música, educação física, mobiliário escolar, etc.

Esta Feira foi organizada pela Associação Europeia de Material Didáctico EUROIDAC, presidida pelo Sr. Walter Kümmerly (Suíça), e de que fazem parte personalidades notáveis das casas mais importantes do ramo na Europa.

Tendo sido iniciada há 15 anos, esta exposição tem-se desenvolvido sucessivamente. Cerca de 250 000 pedagogos, editores e fabricantes de mais de 70 países puderam já apreciar a sua utilidade.

Um catálogo muito elucidativo, os esplêndidos serviços da Feira Suíça de Amostras, com as suas vastas e modernas instalações, e uma disposição variada e cuidadosamente ordenada das firmas expositoras foram elementos que estiveram na base do sucesso da 8.ª DIDACTA, que foi unanimemente considerada, por visitantes e expositores, como a mais importante de todas as manifestações já realizadas neste campo.

A esta feira especializada acorreram mais de 40 000 visitantes, sendo cerca de 4000 de 61 países estrangeiros; destes, aproximadamente metade eram da Alemanha Ocidental, França, Áustria, Liechtenstein, Itália e, em especial, da Jugoslávia. Considera-se que, no que respeita à Suíça, um em cada dois professores tiveram ocasião de se informar sobre os mais recentes desenvolvimentos dos meios de ensino.

A próxima feira realizar-se-á de 7 a 11 de Junho de 1968, nos edifícios da Feira de Hanover.

SURFACE 66

Esta 8.ª e última das exposições especializadas que se realizaram em Basileia em 1966 encerrou-se em 26 de Novembro.

O novo ramo da protecção industrial das superfícies, que foi o tema de SURFACE 66, mostrou-se de considerável interesse para os 15 000 visitantes de 25 países europeus e 14 países de outras partes do Mundo, durante os 8 dias que durou a exposição.

Nos edifícios da Feira Suíça de Indústrias, em Basileia, apresentaram-se 180 firmas de 17 países, ocupando uma área de cerca de 15 000 m² e expondo uma vasta gama de assuntos, tais como literatura e publicações, tratamentos mecânicos, químicos e electroquímicos de materiais, acabamentos industriais, equipamentos, etc.

SURFACE 66 mostrou o que pode esperar-se dos métodos modernos de protecção de superfícies, como realizá-los e quais as formas alternativas existentes, dedicando-se especialmente às indústrias de automóveis, relojoaria, peças, produtos semiacabados, etc.

Nesta exposição salientaram-se em especial os aspectos técnico e económico dos revestimentos das superfícies metálicas.

A indústria moderna trabalha com o ferro, aço e metais não ferrosos e as suas muitas ligas e metais-base, mas, quando se exigem determinadas qualidades de resistência ou dureza, pode perguntar-se se não é preferível dar ao material um revestimento exterior resistente, em vez de adicionar um elemento de liga para o mesmo fim.

Com uma protecção selectiva das superfícies, um material corrosível pode adquirir a resistência exigida. Em muitos casos podem até ser-lhe concedidas propriedades que não possuía normalmente; por exemplo: um material sensível ao calor pode ser protegido com um revestimento que permita sujeitá-lo aos gases quentes de turbinas. Note-se que as ligas resistentes ao calor são muito mais caras do que os materiais revestidos.

Considerações de aspecto técnico ou estético exigirão, portanto, que as superfícies tenham uma boa aparência ou uma qualidade especial ou ainda ambas. Aqui se revelam as grandes possibilidades dos revestimentos superficiais.

Verifica-se que há sempre um processo pelo qual qualquer material-base pode ser revestido com uma superfície adequada. Usam-se também em grande escala os revestimentos inorgânicos não metálicos e a tecnologia moderna dos plasmas permite que materiais com um alto ponto de fusão possam ser aplicados a materiais de baixo ponto de fusão.

Os revestimentos orgânicos não metálicos estão também em grande desenvolvimento.

Paralelamente com a Exposição SURFACE 66, realizou-se uma conferência internacional sobre «Os tratamentos das superfícies contra a corrosão», patrocinada pela Federação Europeia da Corrosão e organizada pela Swiss Galvano-Technical Society e pela Swiss Association of Paint and Lacquer Chemists. Houve uma participação internacional que permitiu uma visão ampla do presente progresso industrial neste campo.

4.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE AQUECIMENTO E CLIMATIZAÇÃO

Realizou-se em Paris, de 17 a 23 de Maio de 1967, o 4.º Congresso Internacional de Aquecimento e Climatização, que tratou dos seguintes assuntos:

- Problemas económicos do aquecimento.
- Escolha dos sistemas do condicionamento de ar.
- Aquecimento e condicionamento de ar para os vegetais (aquecimento das culturas exteriores, aquecimento e condiciona-

mento de ar das estufas ou dos climatizadores, estudo das condições a respeitar de acordo com os vegetais, estudos baseados nos resultados obtidos nas instalações reais).

Todas as informações podem ser pedidas directamente a: Havas-Congrès, 4º Congrès International du Chauffage et de la Climatisation, 26, Avenue de l'Opéra, 75 — Paris-1^{er}.

REUNIÃO EUROPEIA DA TÉCNICA QUÍMICA E ACHEMA 1967.

XV CONGRESSO-EXPOSIÇÃO DE APARELHOS QUÍMICOS

Estas manifestações realizaram-se de 21 a 29 de Junho de 1967, em Frankfort (Meno).

Durante a Reunião Europeia da Técnica Química e em conjunto com o Congresso ACHEMA, realizaram-se as seguintes sessões:

- Sessão Solene e Assembleia de Conferências da Gesellschaft Deutscher Chemiker;
- Reunião Anual e Assembleia de Conferências 1967 da Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure;
- Jornada da Deutsches Atomforum; e
- Assembleia Anual 1967 da DECHEMA.

Fazendo parte deste Congresso e considerando-se a sua principal finalidade, houve um extenso programa de conferências, com possibilidade de se discutirem os diferentes assuntos tratados.

No programa de conferências figuraram os seguintes temas, por grupos:

1. Condução de reacções técnicas: Transformações químicas em camadas fluidas e leitos fixos; 2. Gases de escape, esgotos, resíduos; 3. Técnica de baixas temperaturas; 4. Problemas de hermetização na técnica química; 5. Métodos rápidos e automação nas análises; 6. Métodos cromatográficos; 7. Técnica de medidas; 8. *Contrôle* e regulação; 9. Problemas de materiais e corrosão dos processos químicos novos ou modificados; 10. Plásticos na construção de aparelhagem química; 11. Aplicação de métodos da investigação de exploração (*operational research*) a problemas da técnica química.

Na ACHEMA 1967, que dispôs de uma superfície útil de exposição de 81 000 m², foram discutidos problemas científicos e técnicos do progresso dos seguintes grupos de exposição:

1. Investigação; 2. Bibliografia; 3. Química; 4. Técnica de laboratório; 5. Técnica de exploração; 6. Ciência e técnica nuclear; 7. Técnica de medida, regulação e automação; 8. Técnica de materiais. O grupo que se representará melhor é a técnica de exploração, com os seus subgrupos: Processos e fases graduais de processo na técnica química; Bombas, compressores e válvulas; Desenvolvimento, projecto e construção de instalações; Prevenção de acidentes e protecção durante o trabalho; Aparelhos de exploração e dispositivos auxiliares; Meios e máquinas de embalagem.

O Congresso-Exposição ACHEMA 1967 dispôs, em comparação com o de 1964, de um pavilhão novo com uma superfície total de 30 000 m², onde se instalaram os grupos expositores: Bombas, compressores e acessórios, assim como a Técnica dos materiais. O Anuário ACHEMA 1965-1967 foi editado em três volumes. A Reunião Europeia da Técnica Química e o Congresso-Exposição ACHEMA, tradicionalmente vinculados, são a expressão da estreita colaboração entre químicos, físicos e engenheiros, construtores e utilizadores de aparelhos científicos e técnicos. Na última Reunião Europeia da Técnica Química, realizada em 1964, participaram 22 751 congressistas inscritos nominalmente, 842 informadores da imprensa, rádio e televisão, 16 945 estudantes inscritos nominalmente, assim como 90 103 especialistas não inscritos nominalmente, procedentes de 56 países.

IV CONGRESSO INTERNACIONAL DE MEDIDA (IMEKO IV)

De 3 a 8 de Julho de 1967 realizou-se em Varsóvia o IV Congresso Internacional de Medida, que tratou dos seguintes assuntos:

- Novos métodos e pesquisas sobre padrões;
- Concepção dos instrumentos, seu fabrico e economia;
- Aplicações na indústria, ciência e serviços públicos.

Quaisquer esclarecimentos sobre este Congresso podem ser pedidos directamente a:

Dr. Gyorgy Striker,
Secretary General, IMEKO IV
P.O. Box 457, Budapest — Hungria.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE ÉSTERES FOSFÓRICOS NATURAIS

Realizou-se em Newcastle upon Tyne, de 10 a 12 de Julho de 1967, esta reunião, patrocinada pela The Chemical Society. O programa foi constituído por várias comunicações e conferências, apresentadas por cientistas de diversos países.

Destacaram-se as seguintes conferências:

Lord Todd, da Universidade de Cambridge — Phosphate transfer and phosphorylation processes.

F. Cramer, do Max-Planck-Institut für Experimentelle Medizin, Göttingen, Alemanha — Chemical modification of nucleotides, a tool in determination of nucleic acid structure.

B. L. Horecker, da Universidade de Yeshiva, Estados Unidos da América — Molecular mechanisms in the control of fructose 1,6-diphosphatase activity.

H. G. Khorana, da Universidade de Wisconsin, Estados Unidos da América — Polynucleotide synthesis and the genetic code.

C. E. Ballou, da Universidade da Califórnia — Complex phospholipids.

J. Baddiley, da Universidade de Newcastle upon Tyne — Structural features of teichoic acids.

Quaisquer informações sobre esta reunião podem ser pedidas a:

Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London W. 1, Inglaterra.

XIV COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE

Realizou-se em Debrecem (Hungria), de 7 a 12 de Agosto de 1967, o XIV Colóquio Internacional de Espectroscopia. O programa compreendeu os seguintes assuntos:

- Espectroscopia óptica de emissão;
- Espectroscopia aplicada (análise espectral dos metais, das poeiras, das soluções e dos gases);
- Espectroscopia por chama;
- Espectroscopia por raios X;
- Espectroscopia de absorção (ultravioleta, visível, infravermelho, Raman, absorção atómica);
- Outros métodos (espectroscopia das microondas, radioespectroscopia, espectroscopia de massa, espectroscopia gama, exames com o LASER, luminescência, etc.).
(O exame das estruturas atómicas, moleculares e da construção dos espectros não figuraram no programa).

Toda a correspondência e pedido de informações devem ser dirigidos a:

Organizing Committee, Colloquium Spectroscopie Internationale, Géparri Tudományos Egység, Szabadsag tér 17, Budapest V — Hungria.

XII CONGRESSO INTERNACIONAL DO FRIO

Realizou-se em Madrid, de 30 de Agosto a 6 de Setembro de 1967, o XII Congresso Internacional do Frio. Os temas apresentados neste Congresso foram os que a seguir se indicam:

- 1.^a sessão: Baixas temperaturas na produção e transmissão da energia eléctrica. Novos isolantes e técnicas modernas de isolamento.
- 2.^a sessão: Liquefacção, armazenagem e transporte dos gases naturais. Dessalinização pelo frio da água do mar e das águas salobras.
- 3.^a sessão: Os adjuvantes do frio para a conservação dos produtos alimentares alteráveis.

Comissões científicas e técnicas:

- Problemas científicos relativos à física e à termodinâmica das baixas temperaturas. Técnicas criogénicas.
- Transmissão de calor. Propriedades térmicas dos materiais. Instrumentos de medida. Materiais isolantes.

- Cálculo, construção e exploração do material frigorífico e do condicionamento de ar.
- Aplicação do frio aos produtos alimentares e aos produtos agrícolas.
- Entrepostos frigoríficos e fabrico do gelo.
- Aplicações do frio fora dos domínios agrícola e alimentar.
- Condicionamento de ar.
- Aplicações industriais do frio.
- Aplicações biológicas e médicas do frio.
- Transportes frigoríficos terrestres e aéreos.
- Transportes frigoríficos por água.
- Ensino e vulgarização.

Podem pedir-se informações directamente ao secretário do Congresso:

Secretariat General del XII Congreso Internacional del Frio, Serrano, 150, Madrid-6 — Espanha.

SYMPOSIUM ON SMALL RING COMPOUNDS CHEMISTRY AND APPLICATIONS

Conforme tinha sido anunciado, esta reunião realizou-se em Louvain, de 13 a 15 de Setembro de 1967.

Tomaram parte, proferindo conferências, os seguintes cientistas:

- Professor R. Breslow, Columbia University — Estados Unidos da América
 Professor M. P. Cava, Wayne State University — Estados Unidos da América
 Professor J. M. Conia, Caen University — França
 Professor R. Criegee, Karlsruhe University — Alemanha
 Professor C. D. Nenitzescu, Bucarest University — Roménia
 Professor S. Sarel, Hebrew University — Jerusalém, Israel
 Professor U. Schollkopf, Gottingen University — Alemanha
 Professor E. Vogel, Koln University — Alemanha
 Professor E. Vol'pin, Moscow University — Rússia

As actas do simpósio serão publicadas pela Société Chimique de Belgique, em edição especial.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Monsieur L. Van Simacys, Lic. Sc., Secrétariat de la Société Chimique de Belgique, Schapenstraat, 37, Louvain, Bélgica.

SIMPÓSIO SOBRE QUIMIOTAXONOMIA E SEROTAXONOMIA

Nos dias 15 e 16 de Setembro de 1967, realizou-se em Birmingham um Simpósio sobre Quimiotaixonomia e Serotaxonomia.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Prof. J. G. Hawkes, Dept. of Botany, The University, Birmingham 15, Inglaterra.

CELEBRAÇÕES DO CENTENÁRIO DA DEUTSCHE CHEMISCHE GESELLSCHAFT

Esta manifestação teve lugar em Berlim, de 18 a 23 de Setembro de 1967.

Podem ser pedidas informações a:

GDCh-Geschäftsstelle, 6 Frankfurt (M), Postfach 9075, Alemanha.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM FOR THE CHEMISTRY AND TECHNOLOGY OF RAPE-SEED OIL AND OTHER CRUCIFERAE

Realizou-se uma reunião científica com este tema, em Gdansk (Polónia), de 19 a 23 de Setembro de 1967.

O Prof. H. Niewiadomski presta todas as informações sobre a referida reunião.

O seu endereço é o seguinte:

Katedra Technologii Tluszczów, Politechnika Gdanska, Majakowskiego 11, Gdansk 6, Polónia.

SIMPÓSIO DOS FENÓMENOS DE SUPERFÍCIE DOS METAIS

Realizou-se em Hillingdon (perto de Londres), de 20 a 22 de Setembro de 1967, o Simpósio dos Fenómenos de Superfície dos Metais, que teve o seguinte programa básico:

— Aspectos fundamentais e práticos das superfícies dos metais líquidos e sólidos.

Todas as informações podem ser pedidas directamente a:

Professor K. S. W. Sing, Dept. of Chemistry, Brunel College, Woodlands ave., Acton, London, W.3. — Inglaterra.

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE A UTILIZAÇÃO DE ISÓTOPOS RADIOACTIVOS EM FARMACOLOGIA

Realizou-se em Genebra, de 20 a 23 de Setembro de 1967, uma Conferência Internacional sobre a Utilização de Isótopos Radioactivos na Farmacologia.

Todas as informações relativas a esta Conferência podem ser pedidas a:

Prof. B. Glasson, Pavillon des Isotopes, 20 bd. d'Yvoy, 1211, Geneve 4, Suíça.

4.º CONGRESSO SOBRE O CONTRÔLE DOS MATERIAIS

Realizou-se em Budapeste, de 3 a 5 de Outubro de 1967, o 4.º Congresso sobre o *Contrôle* dos Materiais. O tema deste Congresso foi:

— Material de *contrôle* no aço e nas máquinas (tecnologia mecânica, metalografia, metalofísica, *contrôle* não destrutivo e em especial os problemas industriais e as suas soluções actuais).

Todas as informações podem ser pedidas directamente a:

Society of Mechanical Engineering, Dept. General Secretary, Szabadság tér 17, Budapest V — Hungria.

INTERNACIONAL SUMMER SCHOOL ON THEORETICAL CHEMISTRY

Patrocinado pelo Comité Científico da O. T. A. N., realizou-se, de 11 a 21 de Outubro de 1967, um curso de Verão subordinado ao tema «Nuclear Quadrupole Resonance Spectroscopy» e sob a direcção do Prof. Dr. H. Hartmann, director dos Institutos de Física Química da Universidade Johann Wolfgang Goethe, de Francfort sobre o Meno.

Este curso deu oportunidade aos jovens cientistas que terminaram os seus estudos para se familiarizarem com os métodos e aplicações da química teórica e contou com a colaboração de conhecidos cientistas de vários países.

O programa foi constituído pelas seguintes lições:

Teoria básica
Métodos experimentais
Fenómenos de relaxação
Experiências em campos magnéticos fortes e fracos
Relação à adesão química
Resultados para compostos orgânicos e complexos metálicos
Experiências em cristais iónicos e metais

O curso foi feito em inglês na Villa Falconieri, F. ascari (Roma), Itália.

APLICAÇÃO DA AUTOMAÇÃO NAS INDÚSTRIAS DE PROCESSO

Realizou-se em Amsterdão, nos dias 16 e 17 de Outubro de 1967, uma reunião organizada pelos Koninklijk Instituut van Ingenieurs (KIVI) e The Institution of Chemical Engineers (I. Chem. E.), subordinada ao tema:

«Aplicação da automação nas indústrias de processo», à qual assistiram também membros de outras instituições.

O desenvolvimento actual dos estudos da automação nas indústrias de processo e o recurso ao computador electrónico dão ao trabalho do engenheiro químico enormes facilidades na aplicação dos modernos conceitos do *contrôle* de processos.

As reuniões deste tipo são, portanto, de extraordinário interesse, pois têm por fim fomentar a acumulação de experiência da automação do processo e uso de computadores.

Quaisquer informações sobre esta reunião podem ser pedidas directamente a:

The Institution of Chemical Engineers,
16, Belgrave Square, London, S. W. 1, Inglaterra

SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE XXXVII CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Realizou-se em Madrid, de 4 a 12 de Novembro de 1967, o XXXVII Congresso Internacional de Química Industrial, o qual foi constituído por várias sessões de trabalho e visitas de estudo a regiões industriais espanholas.

Os congressos da SociÉTé de Chimie Industrielle realizam-se anualmente, com o fim de promover o estudo em comum e a discussão de todos os assuntos científicos, técnicos e económicos relacionados com as aplicações da química, e neles participam delegados oficiais de várias nações, membros da comissão permanente da organização do Congresso, instituições e sociedades científicas, sindicatos, firmas comerciais, assim como particulares que se tenham inscrito.

A organização deste Congresso é feita por secções, agrupando ramos afins da química aplicada, como a seguir se indica:

1. Organização da investigação e investigação operacional.
2. Engenharia química.
3. Medidas, *contrôle*, automação.
4. Química analítica.
5. Combustíveis e derivados.
6. Petroquímica.
7. Metalurgia (metais ferrosos, metais não ferrosos, aços especiais).
8. Ciências e técnicas nucleares.
9. Indústria química mineral.
10. Indústria dos silicatos (vidro, cerâmica, cimento, refractários).
11. Tensio-activos, perfumaria e cosmetologia, aerossóis.
12. Matérias plásticas e elastómeros.
13. Têxteis e couros.
14. Celulose e papel.
15. Indústrias químicas orgânicas diversas.
16. Produtos farmacêuticos.
17. Agroquímica e química dos solos.
18. Indústrias alimentares, enologia.
19. Organização industrial e económica.

Todas as informações referentes a este Congresso podem ser pedidas as:

Secrétariat du Comité d'Organisation:
José António, 15, Madrid-14 — Espanha

INEL 1967

O 3.º Salão Internacional de Electrónica Industrial (INEL) realizou-se nos pavilhões da Feira Suíça das Indústrias, em Basileia, de 14 a 18 de Novembro de 1967. Esta manifestação, que suscita sempre grande interesse, foi este ano consideravelmente aumentada, distribuindo-se pelos oito seguintes grupos:

- Componentes;
- Técnica de medidas;
- Equipamentos de comando, regulação e automatização;
- Electrónica;
- Comunicações;
- Dispositivos para fabrico de produtos electrónicos;
- Aplicações da electrónica;
- Literatura profissional.

Ao último salão INEL acorreram 30 000 especialistas de 20 países, com representação oficial dos Estados Unidos, da França e da Grã-Bretanha. Este ano a apresentação foi sensivelmente aumentada com vários novos sectores especiais.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Secrétariat INEL 67
CH — 4000 Basel, 21 — Suíça

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON VALENCE AND REACTIVITY

Patrocinado pela The Chemical Society, realizou-se em Oxford, de 9 a 11 de Janeiro de 1968, o International Symposium on Valence and Reactivity, dedicado somente a estudos de compostos dos elementos da segunda e última linhas da tabela periódica.

Durante este simpósio foram proferidas as seguintes conferências:

1. d-orbitals in free atoms
Professor D. W. J. Cruickshank (Glasgow)
2. Thermochemical and structural studies
Professor N. L. Paddock (University of B. C., Vancouver)
3. Spectroscopy, ground state (N. M. R., E. S. R., Mössbauer)
Dr. E. A. C. Lucken (American Cyanamid, Geneva)
4. Spectroscopy, excited state (U. V.)
Dr. L. Goodman (Pennsylvania State University)
5. Inter-halogens and rare gas compounds
Professor E. H. Wiebenga (Groningen)
6. Bonding in higher valency states
Dr. C. Zauli (Bolonha, Itália)
7. Transition states — kinetic and mechanistic
Professor R. F. Hudson (Kent)

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

The Scientific Affairs Officer,
The Chemical Society
Burlington House, London, W. 1 — Inglaterra.

SYMPOSIUM ON STANDARDS FOR HIGH PRESSURE RESEARCH

Este simpósio realizar-se-á em Março de 1968, em Gaithersburg, Maryland (Estados Unidos da América).

Todas as informações podem ser pedidas a:

Dr. C. W. Beckett, Heat Division, National Bureau of Standards, Washington, DC. 20234, Estados Unidos da América.

SIMPÓSIO SOBRE A QUÍMICA MODERNA NA INDÚSTRIA

Realizar-se-á em Março de 1968, em Eastbourne, um simpósio sobre a Química Moderna na Indústria.

Quaisquer esclarecimentos podem ser pedidos a:

Col. F. J. Griffin, OBE, 14 Belgrave Square, London S. W. 1., Inglaterra.

REUNIÕES ANUAIS

**THE CHEMICAL SOCIETY
THE INSTITUTE OF CHEMISTRY OF IRELAND
THE ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY**

Realizar-se-á de 1 a 5 de Abril de 1968, em Dublin, a reunião habitual destas três entidades. Uma notícia preliminar do programa científico informa que se efectuarão reuniões plenárias que incluirão «The Third Robert Robinson Lecture», pelo professor V. Prelog (ETH, Zurique), e simpósios subordinados aos seguintes títulos:

1. Aspectos of organic synthesis
2. Chemistry of short-lived species
3. Recent progress in organometallic chemistry
4. Management in the science-based industries
5. Gas chromatography and thin-layer chromatography

Será aceite, para inclusão no programa dos simpósios 1, 2 e 3, um pequeno número de comunicações adicionais, que serão escolhidas pelo seu interesse, de acordo com os tópicos a discutir. Os candidatos deverão submeter, até 16 de Setembro de 1967, o título e um pequeno resumo ao secretário-geral: The Chemical Society, Burlington House, London W. 1, Inglaterra.

XXI JORNADAS INTERNACIONAIS DE ESTUDO DAS ÁGUAS

Realizar-se-ão em Liège, de 13 a 17 de Maio de 1968, as XXI Jornadas Internacionais de Estudo das Águas, que serão organizadas pelo CEBEDEAU.

Os temas a tratar serão os seguintes:

- Águas poluídas
- Dessalinização das águas
- Inibição: nas águas, líquidos agressivos e pinturas
- Corrosão e anticorrosão
- Poluição do ar e tratamentos

Para cada um destes assuntos esperam-se comunicações baseadas nas opiniões e técnicas modernas e conhecimentos mais actualizados, estando, para o efeito, a comissão de organização a procurar assegurar a colaboração de várias autoridades internacionais.

O CEBEDEAU — Journées 1968, 2, rue A. Stévert, Liège (Bélgica), enviará regularmente informações sobre as suas actividades a todas as pessoas que se lhe dirijam.

CINQUENTENÁRIO DA SOCIÉTÉ DE CHIMIE INDUSTRIELLE

Realizar-se-á em Paris, de 24 a 31 de Maio de 1968, a Conferência Internacional das Indústrias Químicas, organizada pela Société de Chimie Industrielle.

Coincidindo com o cinquentenário daquela organização, esta Conferência, que se realiza periodicamente e simultaneamente com o Salão Internacional de Química desde há dezoito anos, terá este ano um relevo especial.

A engenharia química será o principal objectivo de estudo deste ano, como pode deduzir-se dos temas do programa geral para os três dias da Conferência a seguir discriminados:

1. Fenómenos de transferência de massa;
2. A engenharia química na manufactura dos produtos básicos;
3. A automatização e optimização na indústria química.

Estes temas serão tratados em várias conferências sobre os seguintes assuntos:

- Plásticos
- Engenharia química
- Corrosão
- Energia nuclear
- Catálise
- Síntese orgânica
- Química analítica
- Automatização
- Aços especiais
- Farmácia
- Poluição do ar
- Poluição da água
- Pinturas
- Perfumaria
- Dia da América
- Borracha
- Seminário da Investigação
- Escolas e Faculdades

PUBLICAÇÕES

PRINCIPLES OF CIRCULAR DICHROISM

A Royal Society publicou as actas da discussão organizada pelo Prof. R. S. Nyholm F. R. S. sobre «Principles of circular dichroism» e alguns dos aspectos mais fundamentais da dispersão óptica rotativa. A reunião teve o propósito de enunciar estes princípios, a sua origem e o seu desenvolvimento, de preferência a considerar a sua aplicação a problemas individuais de estrutura, e dividiu-se nas seguintes secções:

A. *Princípios gerais*

Nyholm, R. S. — Introductory remarks

Mason, S. F. — General principles

Moscowitz, A. — Some remarks on the interpretation of natural and magnetically induced optical activity data

B. *Cromóforos orgânicos*

Cookson, R. C. — Some coupled chromophores

Moscowitz, A. — Some comments on the relevance of charge transfer for the 300 nm transition in β , γ unsaturated ketones

Snatzke, G. — Low temperature circular dichroism: conformational effects

Emeis, C. A., Oosterhoff, L. J., & De Vries, Gonda — Numerical evaluation of Kramers-Kronig relations

Klyne, W. — Carboxyl and aromatic chromophores: optical rotatory dispersion and circular dichroism studies

C. *Compostos de coordenação*

Woldbye, F. — The effect of ring size and conformation on the rotatory strength of tris-(bidentate) complexes

Bosnich, B. — Stereospecific induction

Schaffer, C. E. — The angular overlap model applied to chiral chromophores and the percentage interrelation of absolute configurations

Gillard, R. D. — Circular dichroism and configuration of complexes of aminoacids

D. *Macromoléculas*

McLachlan, A. D. — Optical rotation in helical polymers

Brahms, J. — Circular dichroism of helical polynucleotide chains

Gratzer, W. B. — Circular dichroism of polypeptides

Ingold, Sir Christopher — Closing remarks.

O texto completo foi publicado nos *Proceedings of the Royal Society*, séries A, volume 287, número 1448, e pode ser adquirido nas livrarias especializadas ou directamente à Royal Society, Burlington House, London W. 1., ao preço de £1.4.0.

DECHEMA

«Moagem»

As 34 conferências e discussões do 2.º Simpósio Europeu sobre Moagem, que foi o 67.º acontecimento organizado pela Federação Europeia da Engenharia Química, de 20 a 23 de Setembro de 1966, em Amsterdão, foram agora publicadas num volume duplo, o n.º 57 das monografias DECHEMA, editadas pela Verlag Chemie GmbH, 694 Weinheim/Bergstrasse.

Este volume, que tem 900 páginas em formato DIN A5, contém todos os diagramas e gravuras apresentadas, assim como as intervenções efectuadas no decorrer do Simpósio, estando organizado de acordo com os grupos de conferências formadas:

«Phénomènes de rupture et broyage de grains individuels», «Cinétique du broyage et demande d'énergie», «Effets de surface», «Effets physiques et chimiques particuliers lors du broyage», «Broyage avec adduction d'énergie non-mécanique» e «Etude scientifique et développement de machines à broyer».

Nesta publicação é apresentado um resumo completo dos últimos progressos realizados na teoria e técnica deste importante sector da engenharia química.

As conferências são reproduzidas nas suas línguas originais, inglês, alemão e francês, mas incluem um resumo do seu conteúdo nas duas outras línguas.

O volume pode ser adquirido directamente à DECHEMA, 6 Francfort/Main, Postfach 7746, ou ao editor acima mencionado, ao preço de DM 118 para os membros da DECHEMA ou DM 147,50 para os não membros.

