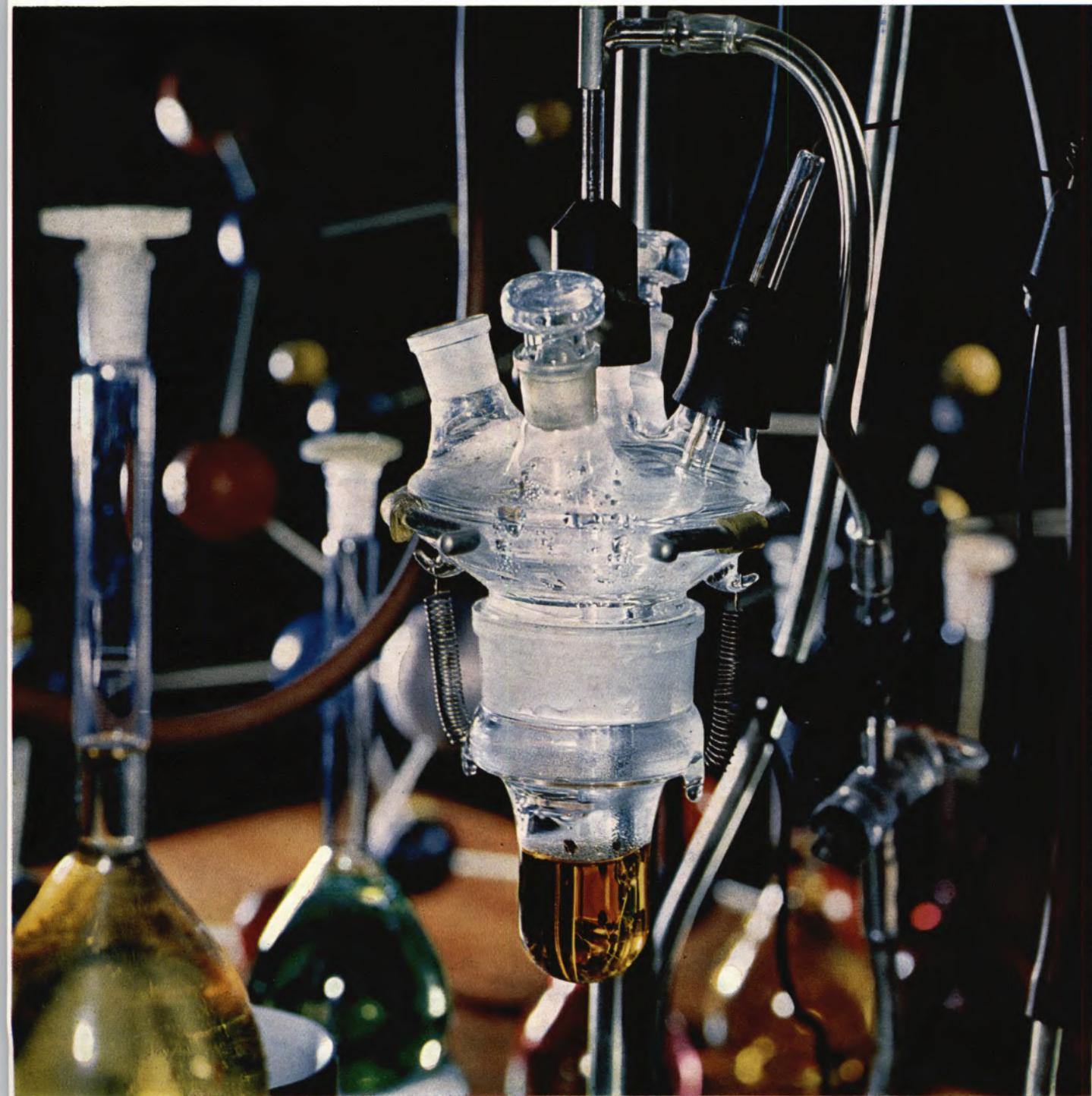




REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

Rev. Port. Quím., Lisboa — Vol. 9, N.º 2, pp. 65-128 — 1967



índice

- | | |
|---|---|
| A. HERCULANO DE CARVALHO | 65 DOSEAMENTO DE CO ₂ TOTAL NAS ÁGUAS,
POR PRECIPITAÇÃO COM BaCl ₂ + NH ₃ ·nH ₂ O
E FUSÃO DO PRECIPITADO COM BÓRAX
(MÉTODO DE SCHAFFGOTSCH) |
| | 68 EMPREGO DA UNIDADE «LITRO» |
| ANTÓNIO LEITE | 69 CONVECÇÃO LIVRE EM TORNO DE UM CILINDRO HORIZONTAL |
| CARLOS PULIDO
MARIA CRISTINA MOREIRA DE ALMEIDA
ANTÓNIO ALBANO GOUVEIA DE ALMEIDA | 79 DOSAGEM DE CÁLCIO EM ÁGUAS NATURAIS
POR FOTOMETRIA DE CHAMA
E POR ABSORÇÃO ATÓMICA |
| MARIA ALZIRA ALMOSTER FERREIRA | 85 CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO HIPONITROSO |
| J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA | 89 APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT
ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (II) |
| KURT JACOBSON | <i>Actualidades</i>
119 PRÉMIO NOBEL DE FÍSICA DE 1968 |
| | <i>Noticiário e Informações</i>
120 SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA
121 REUNIÕES INTERNACIONAIS
126 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
AMÓNÍACO 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)
Bertrand (Irmãos), Lda.,

Gravuras, composição e impressão

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

DOSEAMENTO DE «CO₂TOTAL» NAS ÁGUAS, POR PRECIPITAÇÃO COM BaCl₂ + NH₃.nH₂O E FUSÃO DO PRECIPITADO COM BÓRAX (MÉTODO DE SCHAFFGOTSCH)

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., 9, 65, (1967) (em português)

Com o fim de seleccionar um método expedito mas suficientemente preciso de determinação de CO₂ total (CO₂ + HCO₃ + CO₃²⁻) dissolvido nas águas naturais examinou-se com bastante pormenor o antigo método, praticamente caído em desuso, de Schaffgotsch. Descrevem-se as condições em que o método, que é de execução bastante fácil, deve aplicar-se com vista a obter resultados precisos.

CONVECÇÃO LIVRE EM TORNO DUM CILINDRO HORIZONTAL

LEITE, António

Rev. Port. Quím., 9, 69, (1967) (em português)

Procurou pôr-se em evidência a discrepância entre as expressões teóricas, as correlações experimentais e alguns resultados recentes sobre convecção natural em torno de um cilindro horizontal, donde se conclui da necessidade de obter mais informação. Sugere-se para isso um dispositivo experimental com a finalidade ulterior de detectar a influência do modo de variação da viscosidade, não considerado nas expressões teóricas. Faz-se por fim um estudo dos desvios em relação ao modelo teórico, o qual justifica uma experimentação cuidadosa, aliás já em curso, e que merecerá descrição noutra artigo.

DOSAGEM DE CÁLCIO EM ÁGUAS NATURAIS POR FOTOMETRIA DE CHAMA E POR ABSORÇÃO ATÓMICA

PULIDO, Carlos, ALMEIDA, M. Cristina Moreira de, ALMEIDA, A. Albano Gouveia de

Rev. Port. Quím., 9, 79, (1967) (em português)

Na dosagem de cálcio considera-se em especial o problema das interferências de alumínio, fosfato, bicarbonato, sulfato, ferro, sódio e potássio e das técnicas empregadas na sua eliminação. Salienta-se a vantagem do emprego de lantânio como agente libertador.

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO HIPONITROSO

FERREIRA, Maria Alzira Almoester

Rev. Port. Quím., 9, 85, (1967) (em português)

Estuda-se a cinética da decomposição do ácido hiponitroso em solução não tamponada, utilizando duas técnicas diferentes, uma das quais baseada num processo de diluição isotópica, não foi usada anteriormente. Os resultados indicam que a reacção é de primeira ordem, e os valores obtidos para a constante de velocidade são comparados com outros já publicados.

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

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 9, 89, (1967) (em português)

Na segunda parte deste trabalho discute-se a aplicação da equação de HAMMETT generalizada às reacções de complexação. Para complexos ML_p, esta equação toma a forma S_f = pρ' σ' sendo S_f função das constantes de estabilidade das espécies HL e ML_p que se designa por «factor de estabilização». Apresentam-se 16 exemplos para os quais existem dados na literatura, verificando-se em todos os casos uma excelente correlação linear entre S_f e σ. Estas correlações dão informações de interesse sobre os factores que influenciam as reacções consideradas; assim, valores de ρ' > 0 indicam que a reacção M + p HL ⇌ ML_p + p H é favorecida pela diminuição da densidade de cargas no centro reaccional e ρ' < 0, qua a reacção é favorecida pelo aumento dessa densidade de carga. Se ρ' > ρ, em que ρ é o parâmetro da correlação Δ_R log K_{HL} = ρ σ, o complexo ML_p é estabilizado por ligações π metal-ligando; quando ρ' ≤ ρ nada se pode concluir sobre a presença ou ausência destas ligações. A equação S_f = pρ' σ' oferece vantagens em relação à equação tradicional log K_{ML} = a log K_{HL} + b, sobretudo quando a ocorrência de ligações π metal-ligando tende a dar valores pequenos para a.

résumés

DOSEAMENTO DE «CO₂TOTAL» NAS ÁGUAS, POR PRECIPITAÇÃO COM BaCl₂ + NH₃.nH₂O E FUSÃO DO PRECIPITADO COM BÓRAX (MÉTODOS DE SCHAFFGOTSCH) (DOSAGE DE «CO₂TOTAL DANS LES EAUX, PAR PRÉCIPITATION DE BaCl₂ + NH₃.nH₂O ET FUSION AU BORAX DU PRÉCIPITÉ. (MÉTODE DE SCHAFFGOTSCH)

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., 9, 65, (1967) (en portugais)

En vue du choix d'une méthode rapide mais suffisamment précise de détermination de CO₂ total (CO₂ + HCO₃ + CO₃²⁻) dissout dans les eaux naturelles, on a examiné avec détail l'ancienne méthode de Schaffgotsch, pratiquement tombée en désuétude. On a décrit les conditions dans lesquelles cette méthode, d'emploi très facile, doit être utilisée afin d'obtenir des résultats précis.

CONVECÇÃO LIVRE EM TORNO DUM CILINDRO HORIZONTAL (CONVECTION NATURELLE AUTOUR D'UN CYLINDRE HORIZONTAL)

LEITE, António

Rev. Port. Quím., 9, 69, (1967) (en portugais)

On a cherché à mettre en évidence les divergences entre les expressions théoriques, les relations expérimentales et quelques résultats récents sur la convection naturelle autour d'un cylindre horizontal. On a conclu à la nécessité d'un complément d'informations. A cet effet, un dispositif expérimental a été proposé, ayant aussi en vue la détection de l'influence du mode de variation de la viscosité dont les expressions théoriques ne tiennent pas compte. Une étude des écarts par rapport au modèle théorique a été faite qui nécessite une expérimentation soignée, déjà en cours et qui sera exposée dans un autre article.

DOSAGEM DE CÁLCIO EM ÁGUAS NATURAIS POR FOTOMETRIA DE CHAMA E POR ABSORÇÃO ATÓMICA (DOSAGE DU CALCIUM DES EAUX NATURELLES PAR PHOTOMETRIE DE FLAME ET ABSORPTION ATOMIQUE)

PULIDO, Carlos, ALMEIDA, M. Cristina Moreira de, ALMEIDA, A. Albano Gouveia de

Rev. Port. Quím., 9, 79, (1967) (en portugais)

On étudie le dosage du calcium considérant spécialement le problème des interférences de l'aluminium, phosphate, bicarbonate, sulfate, fer, sodium et potassium, ainsi que les techniques de son élimination. L'avantage de l'emploi du lanthane comme agent libérateur est mis en évidence.

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO HIPONITROSO (CINÉTIQUE DE LA DECOMPOSITION DE L'ACIDE HYPONITREUX)

FERREIRA, Maria Alzira Almoester

Rev. Port. Quím., 9, 85, (1967) (en portugais)

On fait l'étude de la cinétique de la décomposition de solutions non tamponnées d'acide hyponitrique par méthodes différentes, une desquelles, en utilisant un procès de dilution isotopique, n'ayant pas été utilisée avant. Les résultats montrent que la réaction est de première ordre et la constante de vitesse est calculée et comparée avec des valeurs déjà publiées.

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO (II) (APPLICATION DE L'EQUATION DE HAMMETT AUX REACTIONS DE FORMATION DE COMPLEXES (II))

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 9, 89, (1967) (en portugais)

Dans la seconde partie de ce travail, on discute de l'application de l'équation de HAMMETT généralisée aux réactions de formation de complexes. Pour les complexes ML_p, cette équation prend la forme $S_j = \rho \rho' \sigma'$, S_j étant une fonction des constantes de stabilité des espèces HL et ML_p, appelée «facteur de stabilisation». 16 exemples sont présentés pour lesquels on trouve des données dans la littérature; dans tous les cas on constate une corrélation linéaire excellente entre S_j et σ . Ces corrélations fournissent des informations intéressantes sur les facteurs influençant les réactions considérées; ainsi, des valeurs de $\rho' > 0$ indiquent que la réaction $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + pH$ est favorisée par la diminution de densité des charges au centre réactionnel et $\rho' < 0$, que la réaction est favorisée par une augmentation de cette densité de charge. Si $\rho' > \rho$, ρ étant le paramètre de corrélation $\Delta_R \log K_{HL} = \rho \sigma$, le complexe ML_p est stabilisé par des liaisons π ; quand $\rho' \leq \rho$, on ne peut rien conclure sur la présence ou l'absence de ces liaisons. L'équation $S_j = \rho \rho' \sigma'$ présente des avantages en relation avec l'équation traditionnelle $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$, principalement quand la présence de liaisons π tend à donner de petits valeurs pour a.

abstracts

DOSEAMENTO DE «CO₂ TOTAL» NAS ÁGUAS, POR PRECIPITAÇÃO COM BaCl₂ + NH₃.nH₂O E FUSÃO DO PRECIPITADO COM BÓRAX (MÉTODO SCHAFFGOTSCH) («CO₂ TOTAL» ESTIMATION IN NATURAL WATER, BY PRECIPITATION WITH BaCl₂ + NH₃.nH₂O AND FUSION OF THE PRECIPITATE WITH BORAX (SCHAFFGOTSCH METHOD))

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., 9, 65, (1967) (in Portuguese)

In order to choose a rapid but sufficiently accurate method for determining CO₂ total (CO₂ + HCO₃ + CO₃²⁻) dissolved in natural water, Schaffgotsch's old method, now practically abandoned, was studied in detail. The conditions under which this easy method is to be applied so as to obtain accurate results are described.

CONVECÇÃO LIVRE EM TORNO DUM CILINDRO HORIZONTAL (FREE CONVECTION AROUND A HORIZONTAL CYLINDER)

LEITE, António

Rev. Port. Quím., 9, 69, (1967) (in Portuguese)

In this paper it is tried to bring out the discrepancy between theoretical expressions, the experimental correlations and some recent results of natural convection around a horizontal cylinder — hence the need for further information. An experimental application is suggested for the purpose, a further aim being to detect the influence of the mode of viscosity variation, which was not considered in the theoretical expressions. Finally the deviations in relation to the theoretical model are studied, which calls for careful experimentation which is already in course and will be described in another paper.

DOSAGEM DE CÁLCIO EM ÁGUAS NATURAIS POR FOTOMETRIA DE CHAMA E POR ABSORÇÃO ATÓMICA (CALCIUM DETERMINATION IN GROUND WATERS BY FLAME PHOTOMETRY AND ATOMIC ABSORPTION)

PULIDO, Carlos, ALMEIDA, M. Cristina Moreira de, ALMEDIDA, A. Albano Gouveia de

Rev. Port. Quím., 9, 79, (1967) (in Portuguese)

The use of releasing agents in the flame photometric and atomic absorption determination of calcium has been studied. Among the reagents tested, lanthanum chloride was found satisfactorily effective in suppressing the interferences of aluminium, phosphate, bicarbonate, sulfate, iron, sodium and potassium.

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO HIPO-NITROSO (KINETICS OF DECOMPOSITION OF HYPO-NITROUS ACID)

FERREIRA, Maria Alzira Almóster

Rev. Port. Quím., 9, 85, (1967) (in Portuguese)

The kinetics of the decomposition of unbuffered solutions of hypounitrous acid has been studied using two different techniques, one of which, based on an isotopic dilution method, was not used before. The results show that the rate is of first order, and the rate constant is calculated and compared with published data.

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

SILVA, J. J. R. Fraústo da

Rev. Port. Quím., 9, 89, (1967) (in Portuguese)

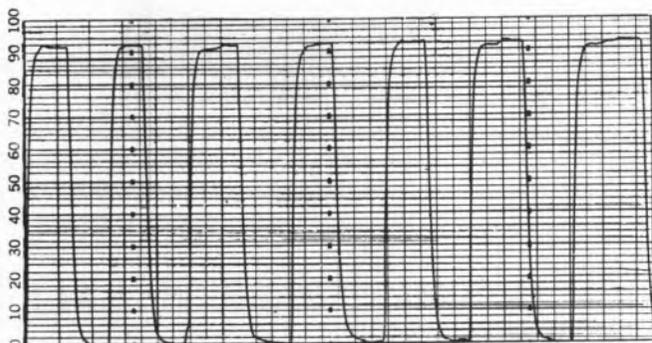
In the second part of this paper the application of a generalized HAMMETT equation to the complexation reactions is discussed. For complexes ML_p this equation takes the form S_f = pρ'σ', S_f being a function of the stability constants of the complexes HL and ML_p, which is known as «stabilization factor». Sixteen examples, for which there exists data in the literature are presented; in every case it was found that there was an excellent linear correlation between S_f and σ. These correlations provide useful information about the factors that influence the reactions being considered; thus, ρ' > 0 means that the M + p HL ⇌ ML_p + p H reaction is favoured by the decrease of the density of charge in the reactional center and ρ' < 0, means that it is favoured by the increase in that density of charge. If ρ' > ρ, where ρ is the parameter of the correlation Δ_R log K_{HL} = ρσ, the complex ML_p is stabilized by π-bonding; when ρ' ≤ ρ nothing can be concluded about the presence or absence of these bonds. The equation S_f = pρ'σ' offers advantages relatively to the traditional equation log K_{ML} = a log K_{HL} + b, especially if the occurrence of π bonds tends to give small values for a.

O NOVO MODELO 290B PERKIN-ELMER

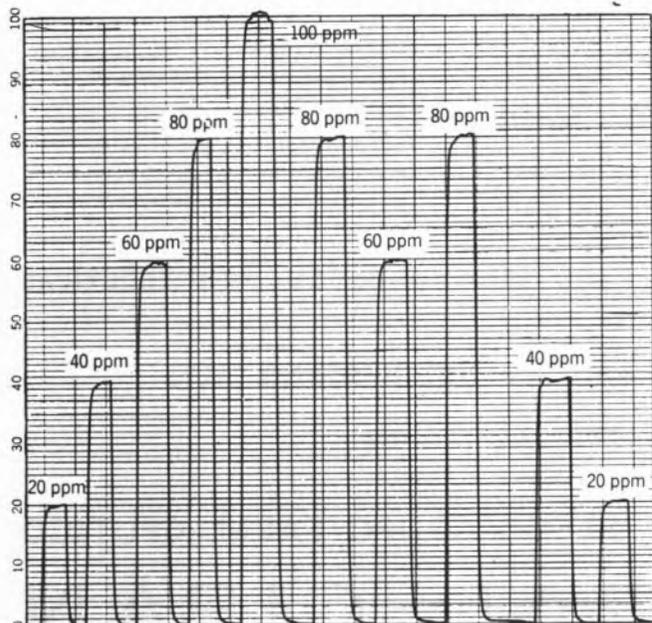
É O MELHOR INSTRUMENTO DE
ABSORÇÃO ATÓMICA DE FEIXE SIMPLES

EIS A PROVA

Absorvância de 0,5 ppm de cálcio



Leitura directa linear em concentração para o cálcio



Precisão e Detecção — Limite — Este gráfico mostra a determinação repetida do cálcio em muito pequena concentração — 0,5 ppm — em solução aquosa.

Note que todos os traços cobrem 92 ± 1 divisões o que indica que a precisão desta análise é melhor do que 1 %.

A detecção limite para o cálcio verifica-se ser 0,1 ppm.

Leitura linear em concentração: Absorção atômica é em geral muito rápida; uma amostra pode ser analisada em 15 segundos. Contudo, com instrumentos convencionais, que são usualmente não lineares em concentração, são necessários 30 segundos pelo menos para efectuar os cálculos de conversão de absorção em concentração.

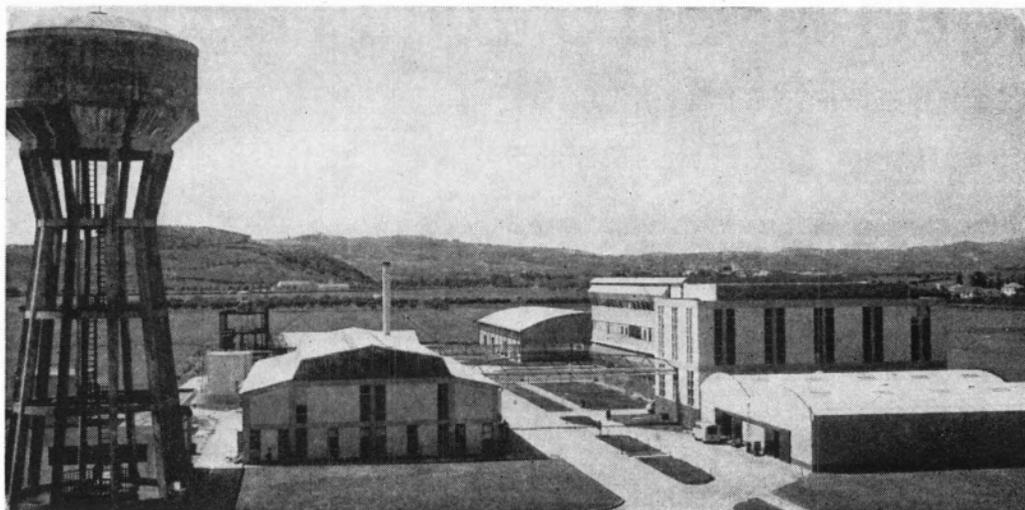
A PERKIN ELMER oferece-lhe a possibilidade de determinar 65 elementos por absorção atômica.

Para pormenores, incluindo informação sobre aplicações específicas, consulte a:

SOQUÍMICA

AGENTES EXCLUSIVOS DA PERKIN-ELMER

Avenida da Liberdade, 220-2.º Telef. 562181/2/3 LISBOA



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

**Fabrico de Antibióticos
(Matéria-Prima)**

Produção de Especialidades Farmacêuticas

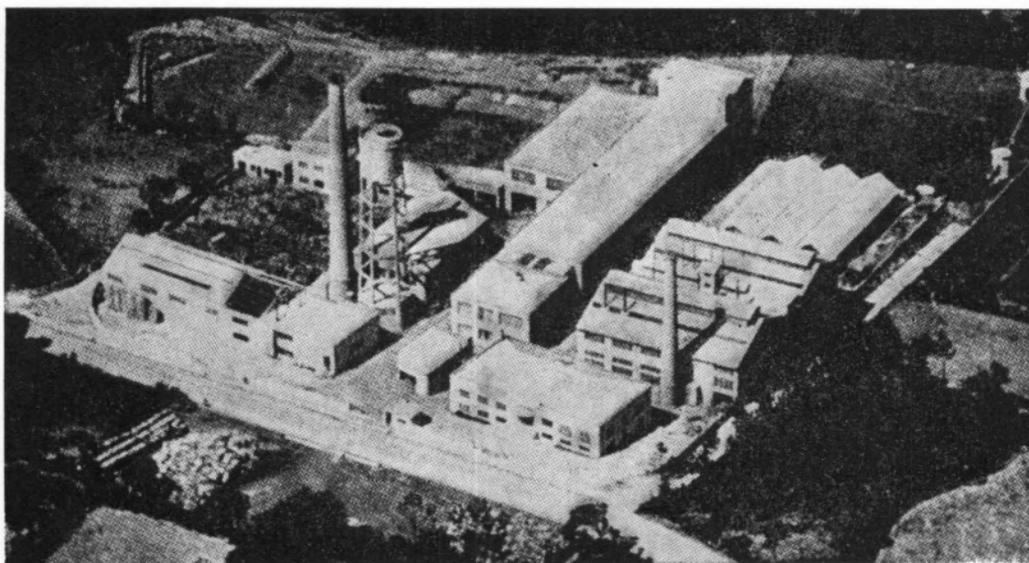
**Fornecimento de Sub-Produtos para
Alimentação Animal**

**INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO
ATRAL - CIPAN**

FÁBRICA — CARREGADO (ESTAÇÃO) — TEL. 9 11 20/1

ESCRITÓRIOS — ESTRADA DE BENFICA, 709, 2.º — LISBOA 4 — TEL. PPC 70 01 81

END. TELEG. — CIPAN



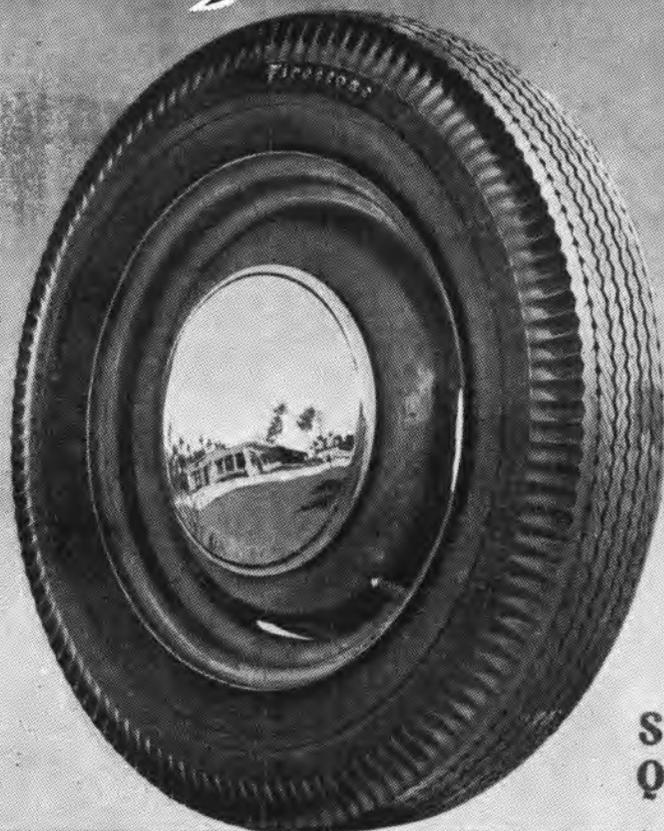
INDUSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



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

pneus **Firestone**



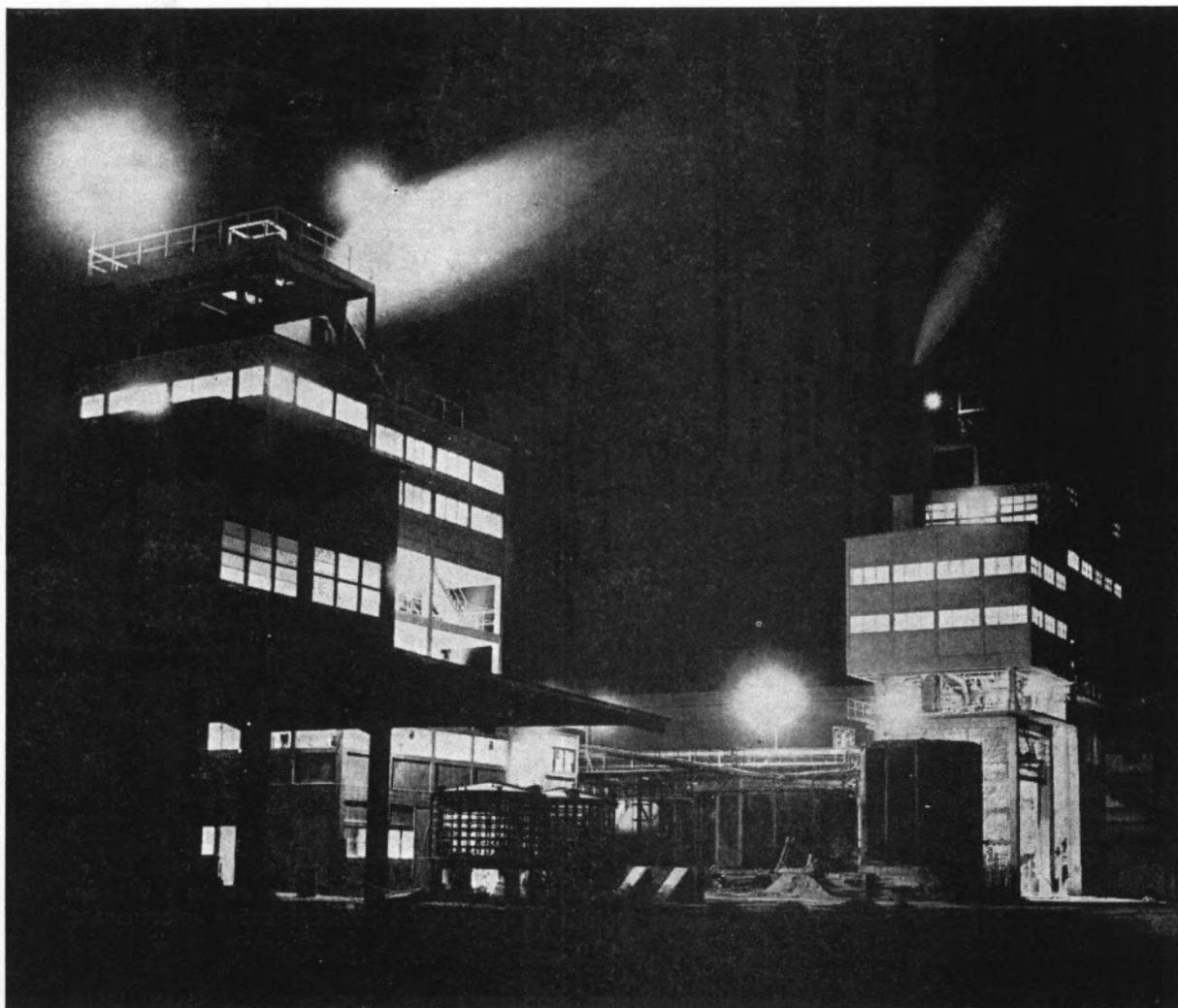
**SÍMBOLO DE
QUALIDADE**

FABRICADOS EM ALCOCHETE



"SAPEC."

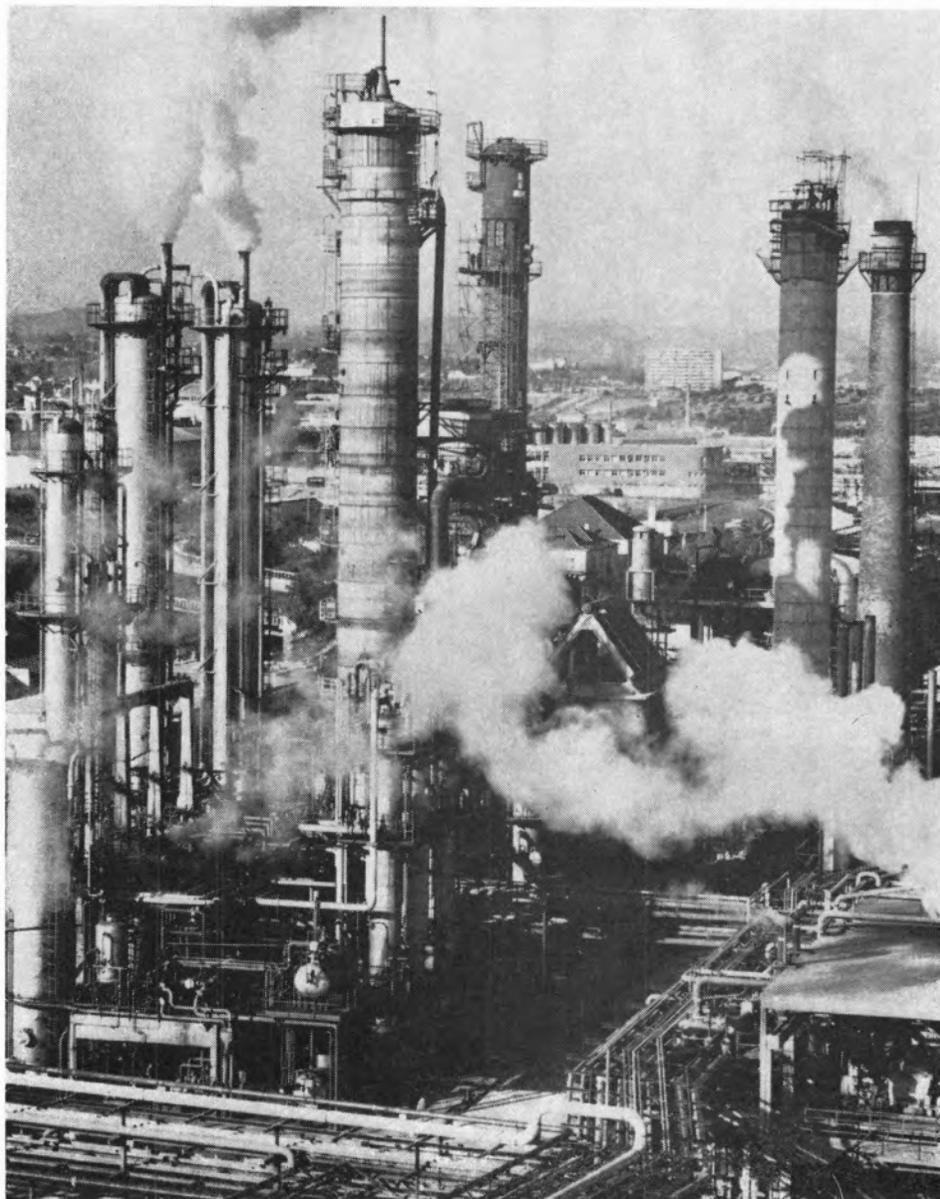
UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Vista Parcial
das Unidades
de Produção
e Purificação
de Gás de Síntese*

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

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

EQUIPAMENTO DE VÁCUO

Bombas rotativas, difusoras, de adsorção e de «getter», Criobombas.

Instrumentos de medida de vácuo, mecânicos, de mercúrio e electrónicos. Vacuostatos, Do-seadores.

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, permuta-

dores de calor, válvulas e outra apare-

lhagem 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 (artérios, ossos, tecidos nervosos e do sistema visual, pele), plasma sanguíneo, preparações de grupos sanguíneos, leite materno, soros, preparações albuminosas.

Café, chá, laticíneos 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 de fusão com eléctrodo permanente ou consumível.

Fornos de indução para fusão, sinterização e tratamentos térmicos.

Vazamento sob vácuo para peças de precisão. (Joalharia, 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 aminas 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.

CRIOTÉCNICA — 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.

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

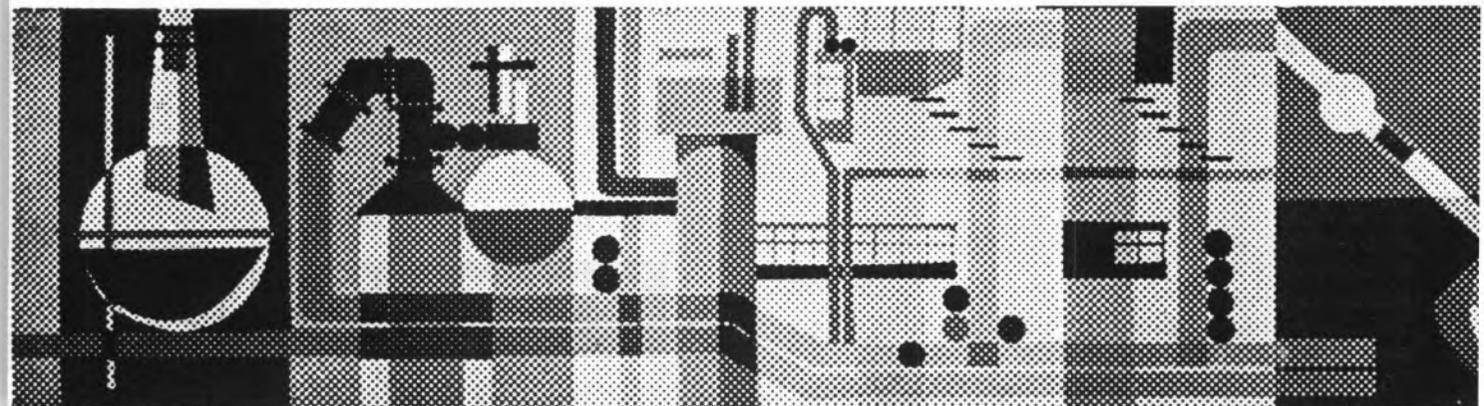
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

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

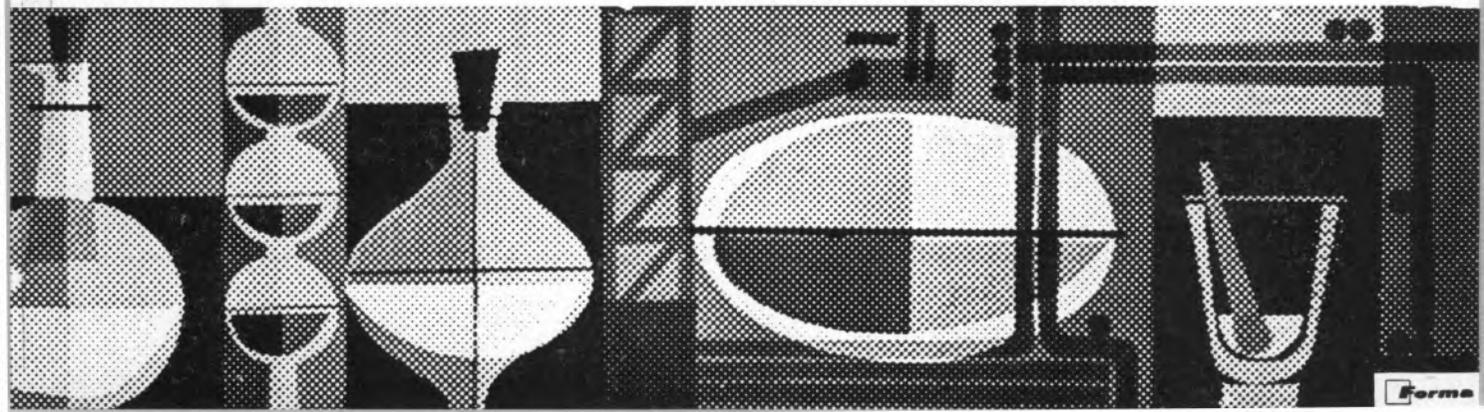




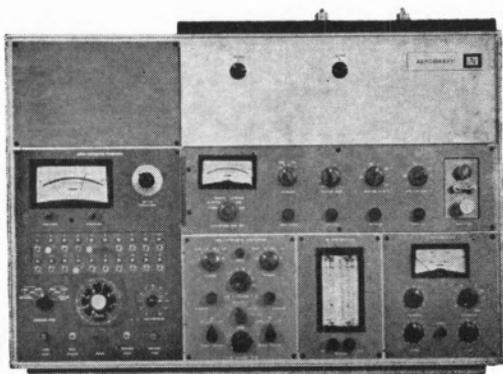
FABRICOS CIENTIFICAMENTE ESTUDADOS E CONTROLADOS

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

$$y = K_3 \frac{dx}{0.4} + K_2 x + K_1 \int_{t_1}^{t_2} x \, dt$$



NOVA
SÉRIE «MODULE»



**CROMATÓGRAFOS
DE FASE GASOSA**

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

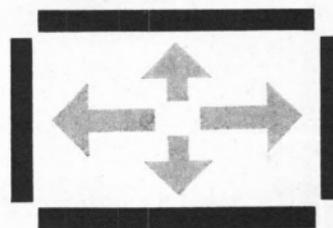
RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145 — PORTO
TELEF. PPCA 20254/5/6

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

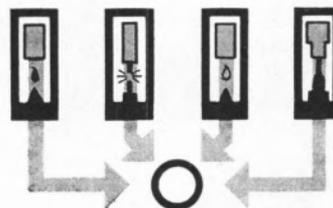
Peçam catálogos e literatura sobre
cromatografia em fase gasosa



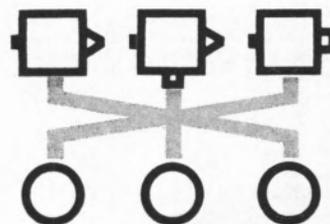
varian aerograph



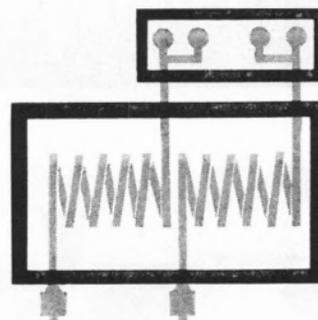
FORNO MAIOR



DETECTORES INTERMUTÁVEIS

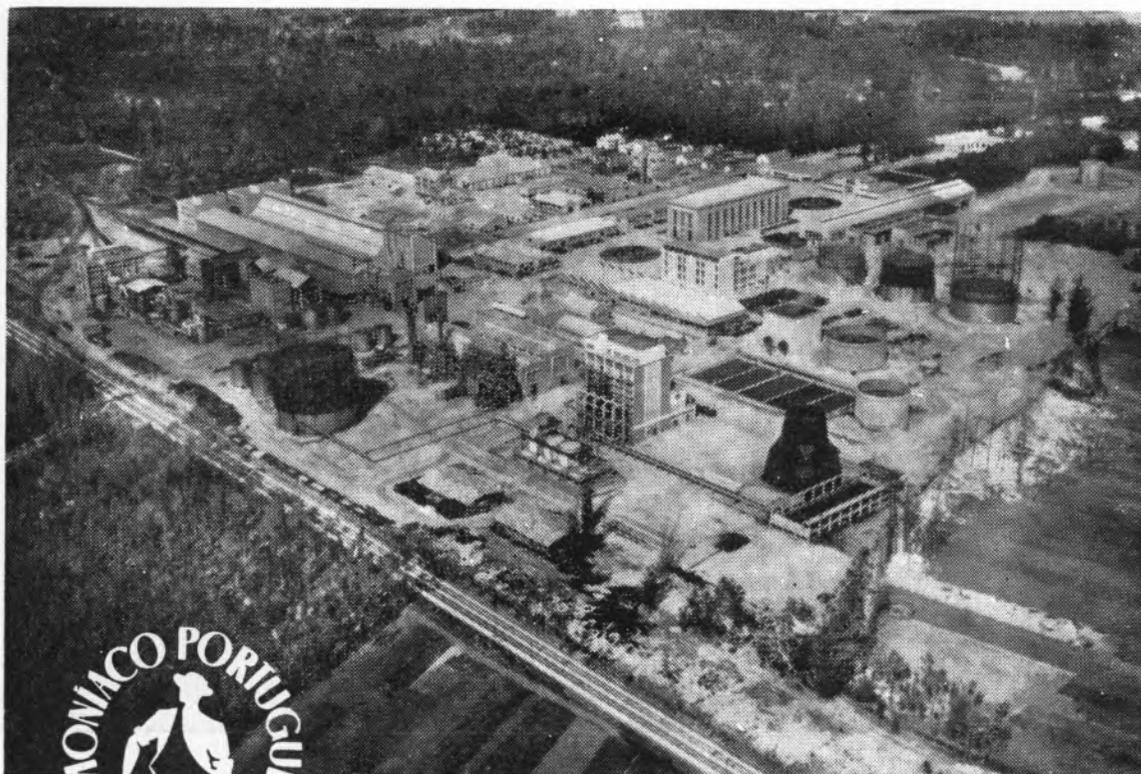


3 INJECTORES INTERMUTÁVEIS



CANAL DUO-DUPLO

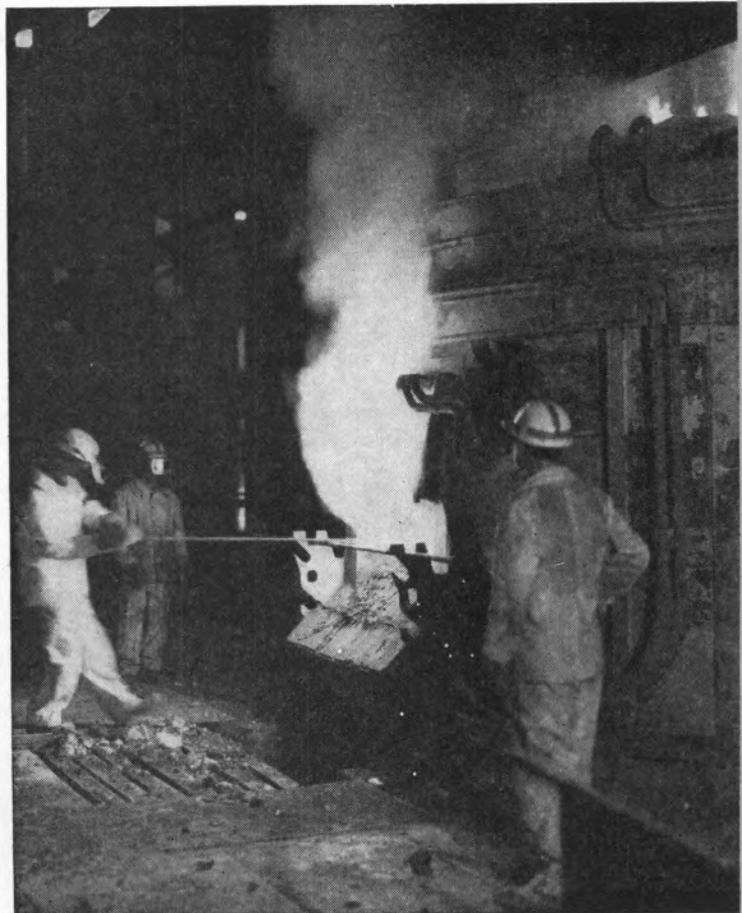
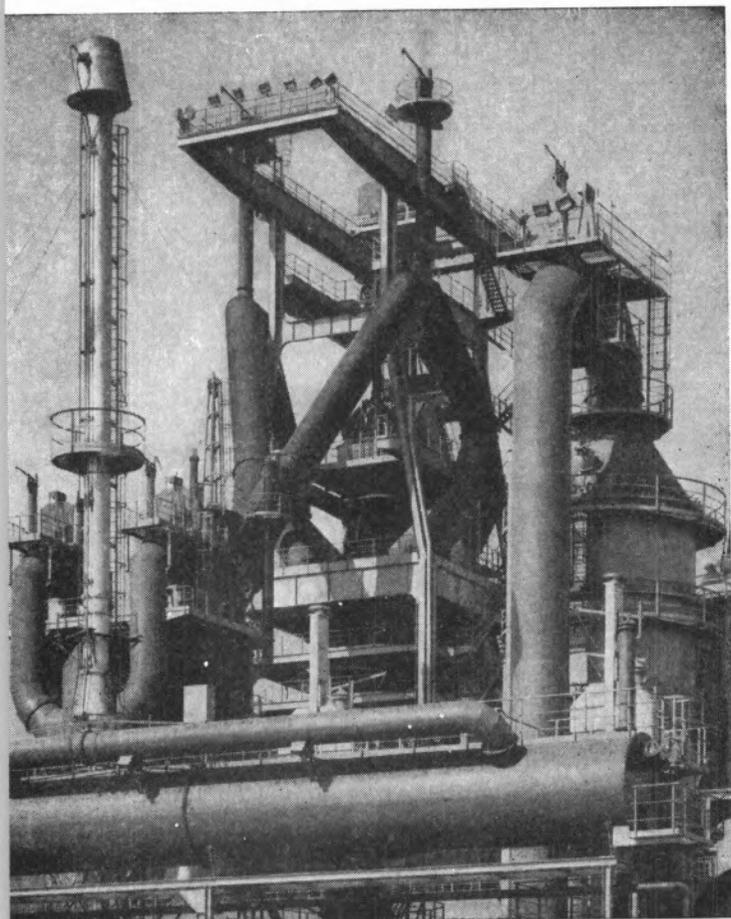
"AMONÍACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



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

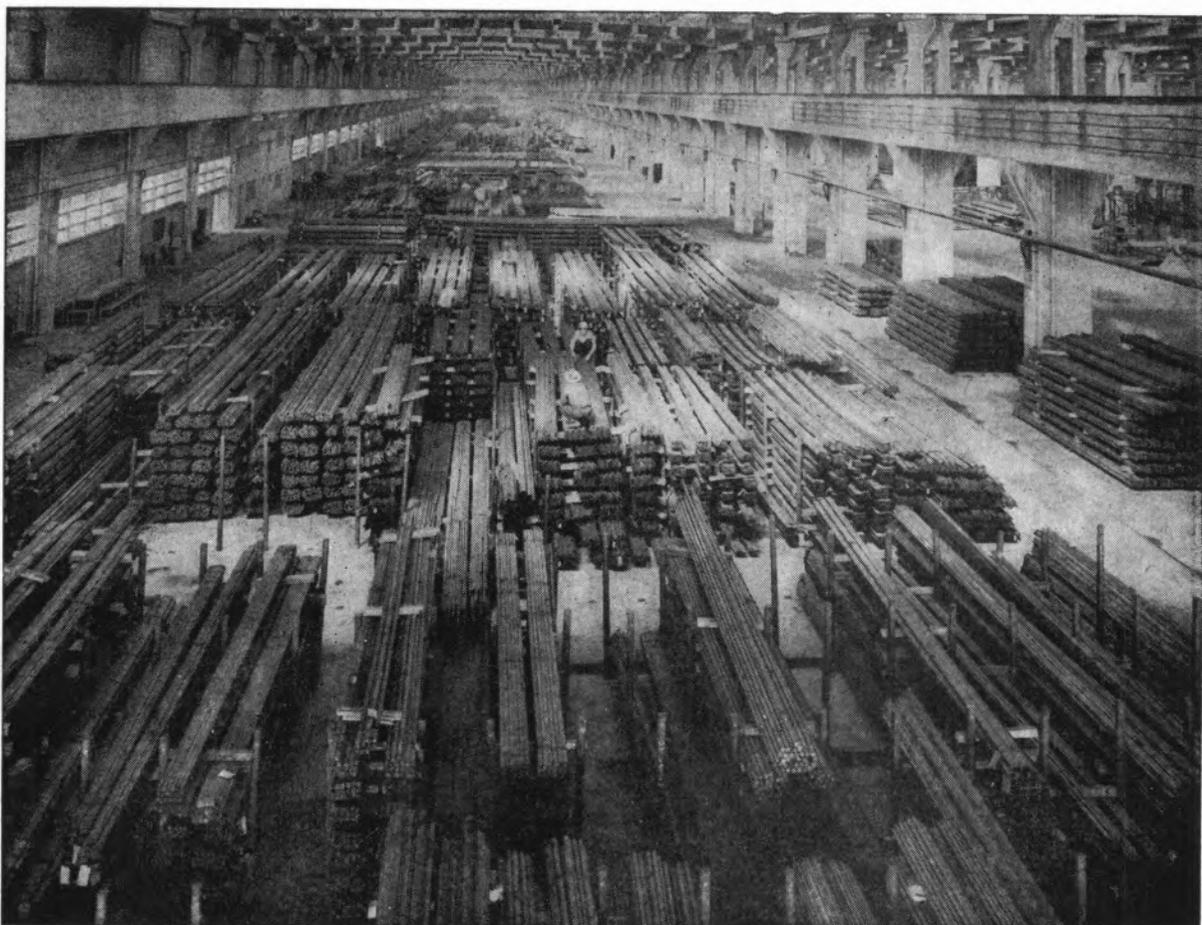
Capital realizado	Esc. : 110 000 000\$00
Investimentos	Esc. : 550 000 000\$00
Capacidade anual de produção de sulfato de amónio	110-120 000 toneladas a 21 % N

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



aço português produtos siderúrgicos





SIDERURGIA NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 17 LISBOA

MINAS E METALURGIA S. A. R. L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

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

NITRATOS DE PORTUGAL

S. A. R. L.

Rua dos Navegantes, 53-2.º
LISBOA

NITRATOS DE PORTUGAL

únicos produtores de

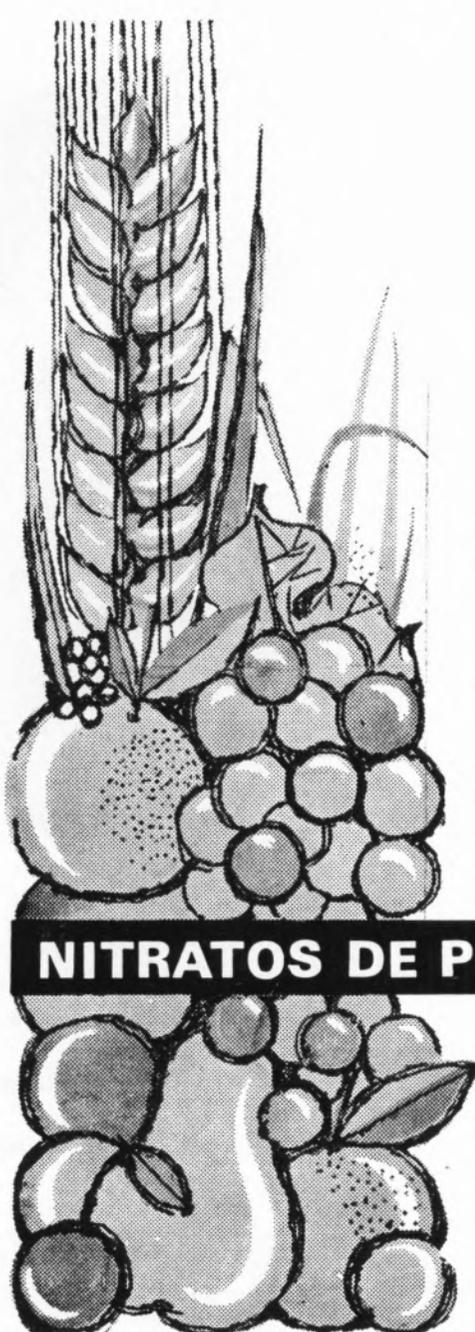
NITROLUSAL

NITRAPOR

e NITRATO DE CÁLCIO

Desde 1963 só com a exportação de excedentes fizeram entrar mais de 290 000 contos de divisas com as quais não só ajudaram a defender o Ultramar como contribuíram ainda para o prestígio do País e desenvolvimento da Economia Nacional

NÃO POUPE NOS ADUBOS!

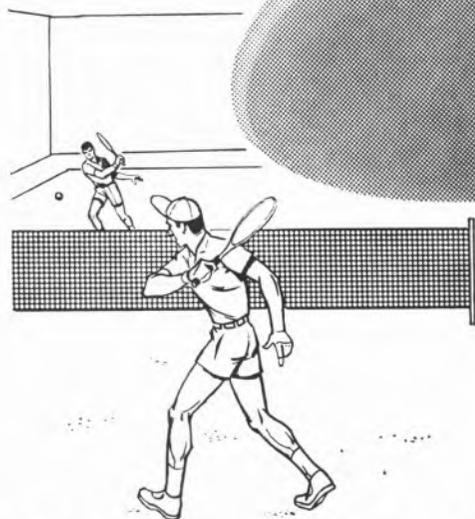


NITRATOS DE PORTUGAL, S.A.R.L.



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

Especial para a barba dura



creme de barbear

Gibbs

COM G-11

Gibbs amacia a barba. Mesmo a barba mais dura cede facilmente com esta espuma abundante e espessa.

Gibbs permite-lhe escanhoar perfeitamente. Tão perfeitamente que fica bem barbeado durante todo o dia.

Gibbs contém G-11, o anti-séptico que protege a saúde da sua pele.



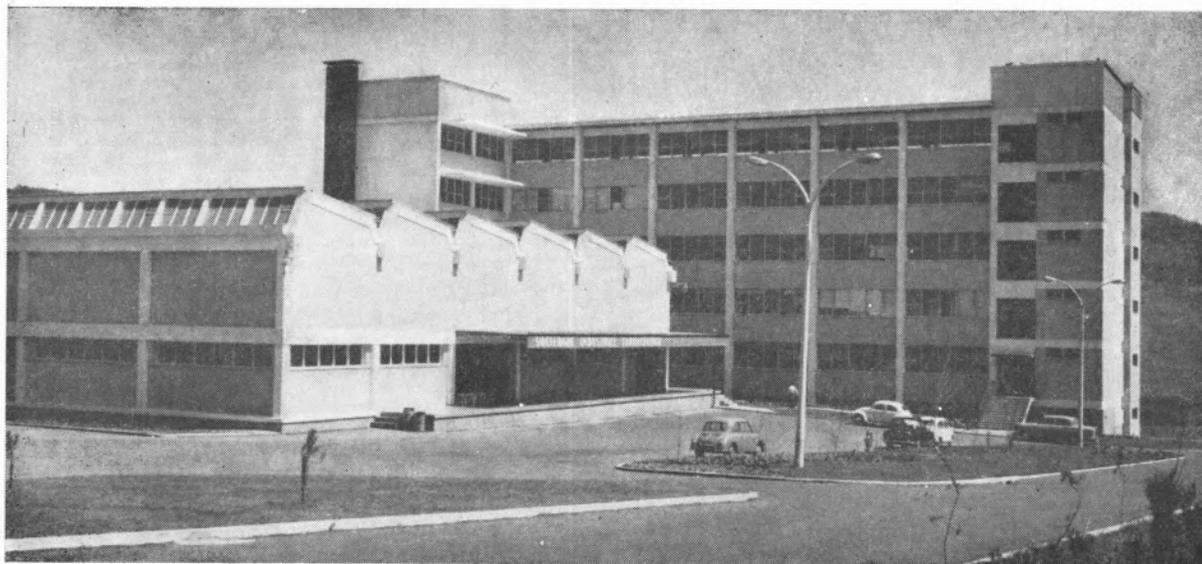
PREÇO 15\$00

LEVER 63-08-04

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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



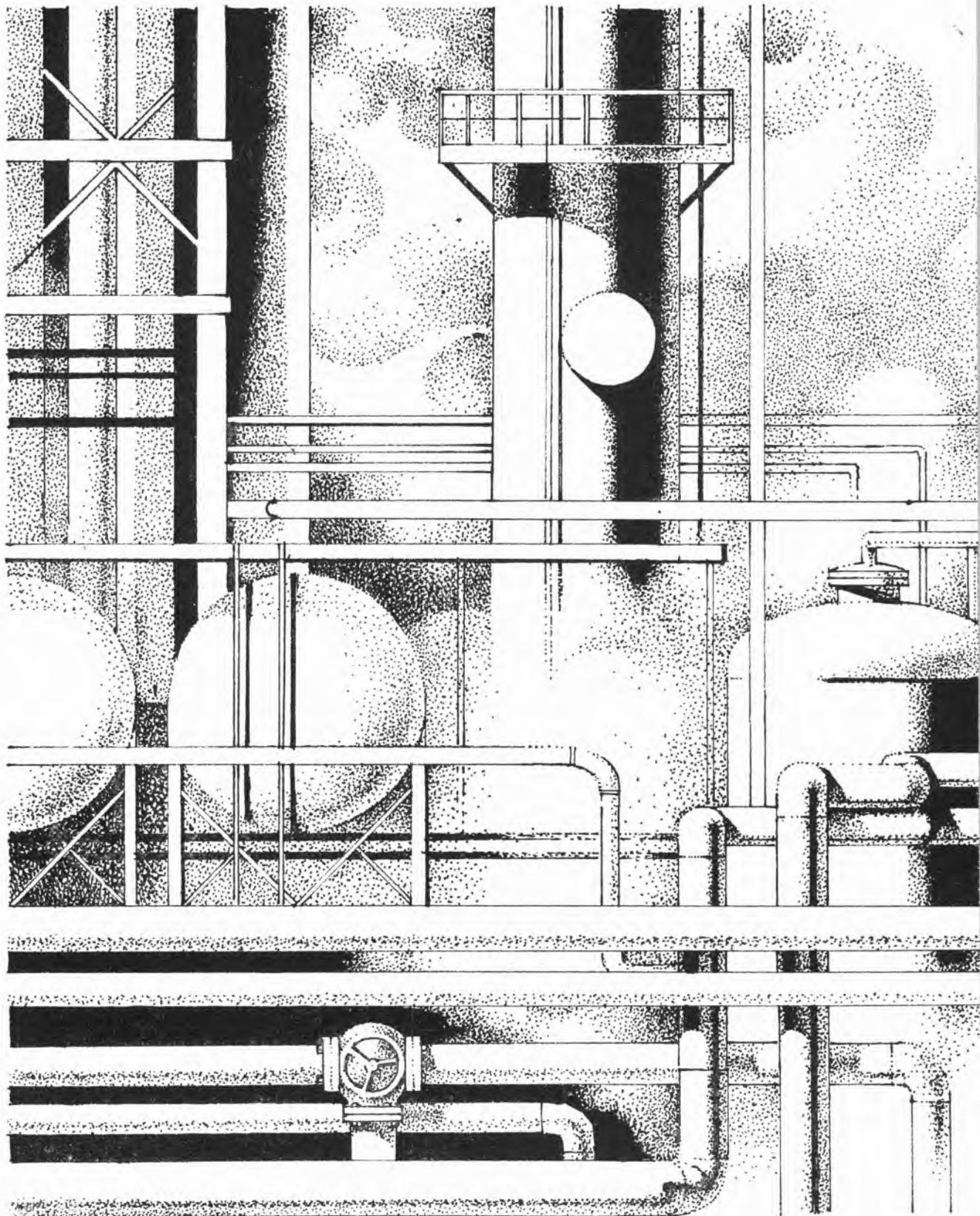
Novas Instalações Industriais na Portela da Ajuda, Estrada Nacional de Sintra

**Quase 2 séculos 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
VISEU — 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

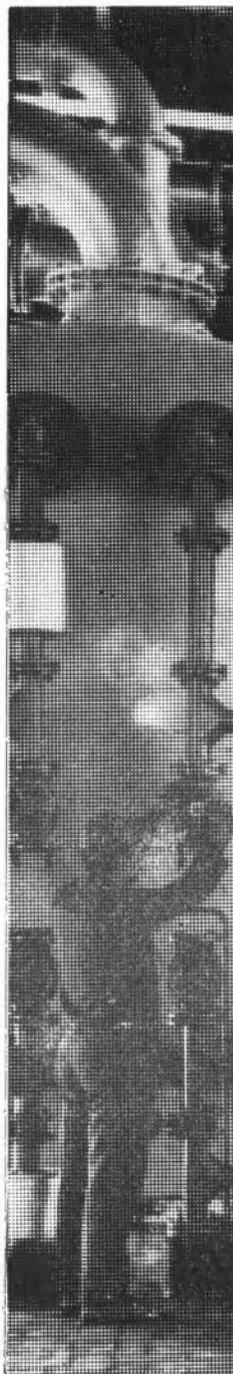


gasolina normal
supercarburante
jet-fuel
gasóleo, fuel-oil
petróleo para motores
white-spirit, enxofre
asfalto, metano, etano,
butano (gascidla)
propano (propacidla)

SACOR

sulfato de sódio ANIDRO

- ★
na fabricação da pasta de papel kraft;
- ★
nas operações de tingimento de fibras
celulósicas e proteicas, na indústria têxtil;
- ★
como fundente, introduzindo o óxido
alcalino de sódio no vidro;
- ★
como adjuvante do dodecilbenzeno-sulfonato
de sódio, para a preparação de detergentes;
- ★
na formulação, como elemento de carga,
nas indústrias dos insecticidas,
fungicidas e herbicidas;
- ★
na fabricação do sulfato de sódio cristalizado
(sal de Glauber) e do silicato de sódio.



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



1 — INTRODUÇÃO

Para esclarecer certos aspectos de dois trabalhos recentemente terminados (1, 2), tínhamos necessidade de conhecer, com bastante precisão, a concentração de CO_2 total de soluções aquosas, naturais ou sintéticas, contendo, além doutros iões, bicarbonato e carbonato ou ácido carbónico (CO_2 livre). Isto obrigou-nos a estudo prévio minucioso das condições de execução das duas operações que geralmente constituem essa dosagem: fixação (junto da nascente, quando se trata de águas mineiras) de CO_2 total dissolvido, sob a forma de precipitado de BaCO_3 e dosagem de CO_2 neste precipitado, utilizando o método, por «perda de peso», da fusão com bórax (Schaffgotsch). Qualquer dos métodos é sobejamente conhecido, mas temos motivos para julgar que a técnica respectiva tem de ser cuidadosamente regulada para se obterem resultados bastante precisos.

Ordinariamente não praticamos o método de Schaffgotsch, mas sim o da deslocação de H_2CO_3 com HCl e fixação de CO_2 em absorvente adequado. Como a operação é, porém, um pouco trabalhosa, ao contrário do que sucede com o método da fusão com bórax, de execução rápida e muito simples, desejámos estudar as condições em que os seus resultados eram comparáveis em precisão e fidelidade aos do método por deslocação.

Em qualquer das operações 1) e 2) se fizeram numerosos ensaios com soluções sintéticas.

Nesta nota, porém, queremos apenas enunciar os resultados mais importantes que informam as recomendações que se seguem e a técnica analítica apresentada no fim.

DOSEAMENTO DE CO_2 TOTAL NAS ÁGUAS, POR PRECIPITAÇÃO COM $\text{BaCl}_2 + \text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ E FUSÃO DO PRECIPITADO COM BÓRAX (MÉTODO DE SCHAFFGOTSCH)

A. HERCULANO DE CARVALHO

Laboratório do Instituto de Hidrologia de Lisboa
e do Centro de Química (I. S. T.) da C. E. E. N. — I. A. C.

2 — COLHEITA E PREPARAÇÃO DA AMOSTRA

2.1 — A preparação das vasilhas para a colheita contendo o reagente fixador de CO_2 exige os maiores cuidados. Em primeiro lugar, o reagente ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) deve ser preparado com antecedência de alguns dias e, de preferência, guardado em frascos de plástico.

Os balões para a colheita serão cuidadosamente desengordurados, tratados com HCl diluído e depois com água destilada isenta de CO_2 e secos. No momento de deitar o reagente para os balões de colheita, usar-se-á

Com o fim de seleccionar um método expedito mas suficientemente preciso de determinação de CO_2 total ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) dissolvido nas águas naturais, examinou-se com bastante pormenor o antigo método, praticamente caído em desuso, de Schaffgotsch. Descrevem-se as condições em que o método, que é de execução bastante fácil, deve aplicar-se com vista a obter resultados precisos.

um filtro de poros apertados, em funis que permitam filtração rápida, tratando-se também previamente com HCl diluído o conjunto de filtração. Quando se tenha em cada balão o volume adequado de reagente, tapa-se bem, agita-se um pouco e deixa-se em repouso dois dias.

Após este, se o líquido apresentar quaisquer indícios de turvação, torna-se a filtrar com os mesmos cuidados.

Em resumo, ao colher a água na nascente, a solução de reagente deve apresentar-se *perfeitamente límpida*, isto 24 a 48 horas após a sua introdução no recipiente de colheita.

2.2 — Na nascente, destapar-se-á cada balão apenas o tempo indispensável. O volume de água colhido deve encher o balão até 2 a 3 cm baixo da rolha.

2.3 — No laboratório deve aguardar-se o mínimo de uma semana para realizar a separação da fase sólida. Esta filtração seguirá as regras que foram indicadas a propósito do reagente.

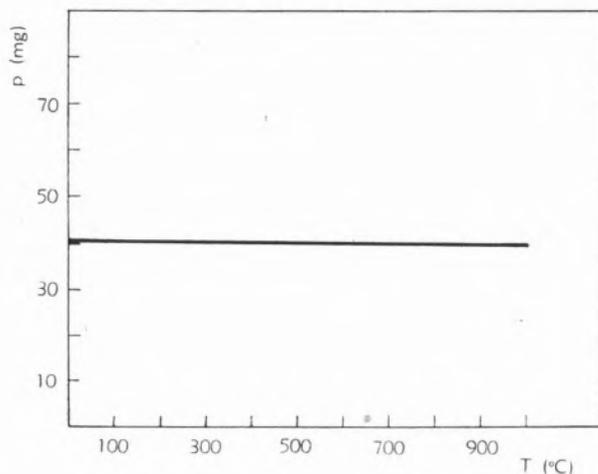


Fig. 1 — Curva termogravimétrica do precipitado, previamente seco a 105°, obtido com o reagente $Ba^{2+} + OH^- + NH_3$ numa solução artificial contendo; H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , F^- e SiF_6^{2-} .
Peso da amostra: 40,5 mg

Se o balão tiver sido bem desengordurado, a lavagem (com água isenta de CO_2) arrastará para o filtro todo o precipitado. No filtro bastam três lavagens com água isenta de CO_2 .

2.4 — As experiências feitas com soluções sintéticas contendo CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , $HSiO_3^-$, SiO_2 , F^- , SiF_6^{2-} e SO_4^{2-} mostraram-nos que: as três primeiras substâncias e o sulfato se encontram integralmente na fase sólida; $HSiO_3^-$ (e SiO_2) só parcialmente precipitam; por exemplo, em três ensaios com soluções contendo 89 mg de SiO_2 total, obtiveram-se na fase sólida 76,6,

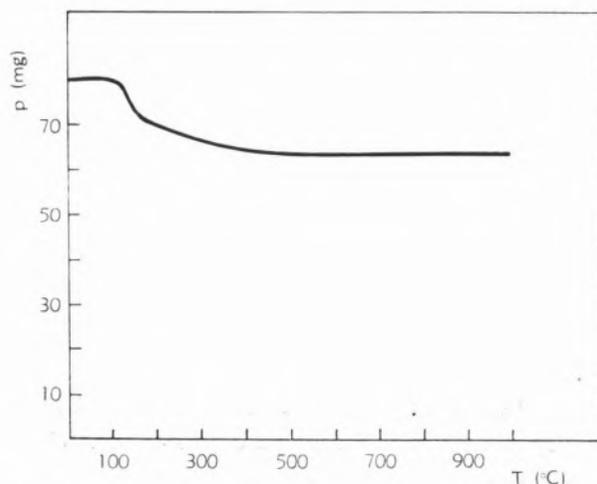


Fig. 2 — Curva termogravimétrica do bórax «ustum» (Merck)

Peso inicial — 80,2 mg

Perda de peso — 17,2 mg

78,5 e 72,4 mg de SiO_2 , respectivamente; quanto a F^- e SiF_6^{2-} , há apenas arrastamento, para o precipitado, de pequenas quantidades⁽¹⁾.

2.5 — A textura do precipitado, na ausência de F^- , é desfavorável à filtração. A adição *prévia* desse anião melhora nitidamente este aspecto.

Julgamos ser a primeira vez que se menciona este facto.

2.6 — Para fixar as condições óptimas de calcinação (do precipitado, do bórax e do conjunto precipitado + bórax) fizemos diversos ensaios termogravimétricos (balança Stanton). Os respectivos registos gráficos mostram-se nas figs. 1 a 3, cujo comentário é implicitamente feito na «receita» a seguir.

(1) É conhecida a circunstância de BaF_2 , cujo produto de solubilidade a 26° é $1,73 \cdot 10^{-6}$, ser solúvel em excesso de amónia.

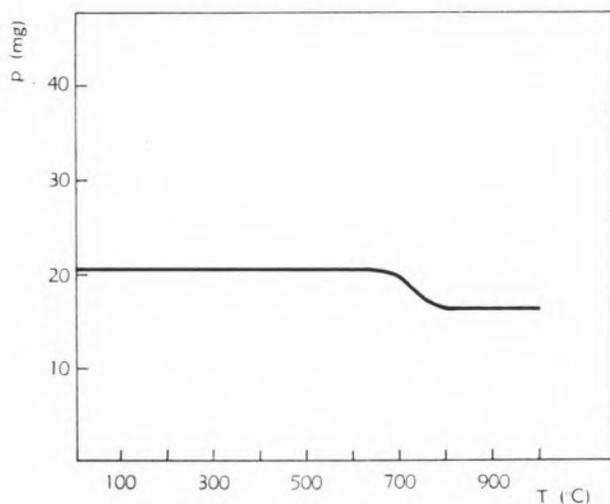


Fig. 3 — Curva termogravimétrica da mistura de bórax (calcinado a 850°) com BaCO₃ seco (método de Schaffgotsch)

3 — TÉCNICA ANALÍTICA

3.1 — MATERIAL

Balões de Erlenmeyer de 300 a 500 ml de capacidade, munidos de rolha de borracha que vede perfeitamente. Depois de bem desengordurados com vapores nitrosos (junção de álcool absoluto até recobrir o fundo e duas a três gotas de HNO₃, $\delta = 1,40$, permanecendo abertos, debaixo da chaminé, durante 30 minutos) lavam-se com água destilada e deixam-se secar. Para cada caso usam-se, pelo menos, dois balões.

Filtros de poros apertados.

Dois cadinhos de platina, com tampa, de 40 ou 50 ml.

Balança sensível a $\pm 0,2$ mg.

3.2 — REAGENTES

a) *Solução fixadora*: dissolver 50 mg de NaF e 50 g de BaCl₂·2H₂O em 400 ml de água recentemente fervida. Juntar 100 ml de amônia (22-25% de NH₃), deixar repousar ao abrigo do ar durante alguns dias, filtrar para frascos de plástico e conservá-los bem vedados. Para a preparação dos balões de colheita, filtrar 50 a 60 ml desta solução com os cuidados indicados em 2.1.

b) Bórax «ustum», p. a.

c) Água isenta de CO₂: ferver cerca de 5 l de água desionizada, em balão, durante 30 a 40 minutos. Deixar arrefecer, tendo o balão tapado com rolha munida de um tubo que não mergulhe no líquido e que pela outra extremidade esteja ligado a uma «torre dessecante» contendo cal sodada recente. Uma vez a água arrefecida à temperatura do ambiente, tapar o balão com rolha que vede bem, munida de dois tubos (fig. 4), de forma a evitar a contaminação com CO₂ da atmosfera.

3.3 — PRÁTICA DO DOSEAMENTO

A preparação dos balões, a adição a estes do reagente a) e a colheita fazem-se tendo em vista as recomendações enunciadas anteriormente em 2.1 e 2.2.

Os balões com o reagente são tarados inicialmente

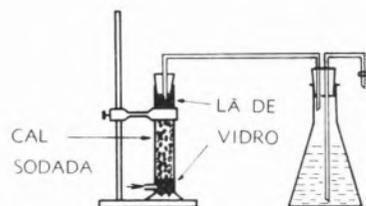


Fig. 4 — Dispositivo para preparação de água isenta de CO₂

e após a colheita, para conhecer, a $\pm 0,1$ g, a quantidade de água recolhida. Nos casos correntes das águas, para efeito da conversão do peso em volume, considera-se sem erro sensível a densidade igual a 1.

Uma vez obtido no filtro e devidamente lavado, o precipitado (vd. 2.3) passa-se, dentro do filtro, para um cadinho tarado de platina, seca-se na estufa, carboniza-se e incinera-se o papel a temperatura baixa com o cadinho destapado e depois em forno, a 800°, durante 30 minutos. Deixa-se arrefecer em exsicador e tara-se, obtendo assim o peso total (P) do precipitado; simultaneamente, em outro cadinho de platina, calcinam-se, à mesma temperatura e durante o mesmo tempo, cerca de 2 g de bórax «ustum», deixando arrefecer e permanecer num exsicador.

O precipitado que foi calcinado é cuidadosamente homogeneizado com pequena espátula de platina.

Passa-se então uma parte alíquota ou todo o que puder tirar-se do cadinho (1) para o segundo cadinho contendo o bórax calcinado, que nesse momento se tirou do exsiccador e se tarou. Tara-se novamente (p_2), fixando assim exactamente o peso do precipitado que vai submeter-se ao ensaio (p) (2).

Aquece-se, a princípio com precaução, e calcina-se depois na mufla a 800-850° durante 30 minutos. Mete-se no exsiccador e tara-se novamente (p_1), obtendo-se assim a perda de peso ($p' = p_2 - p_1$) correspondente a CO_2 . Se for v o volume, em mililitros, da água colhida para o ensaio, teremos:

$$\text{CO}_2 \text{ total} = p' \frac{P}{p} \times \frac{1000}{v} \text{ g/l}$$

ou

$$C_t = 22,7 \times \frac{p' P}{p v} \text{ mmol/l}$$

Obs. — Como se diz em 3.1, é de aconselhar a colheita em duplicado ou mesmo, prevendo a inutilização de uma das amostras, em triplicado.

(1) Deverá usar-se 0,1 a 0,4 g de precipitado.

(2) A reacção em que se baseia o método de Schaffgotsch é:



EMPREGO DA UNIDADE «LITRO»

BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho, A. Herculano de, *Rev. Estudos Gerais Universitários de Moçambique*, II, S. I (1966).
(Distribution, dans l'analyse des eaux, de CO_2 total)
2. Idem — A publicar

SUMMARY

In order to choose a rapid but sufficiently accurate method for determining CO_2 total ($\text{CO}_2 + \text{HCO}_3^- + \text{CO}_3^{2-}$) dissolved in natural water, Schaffgotsch's old method, now practically abandoned, was studied in detail. The conditions under which this easy method is to be applied so as to obtain accurate results are described.

A XII Conferência Geral de Pesos e Medidas, considerando a Resolução 13 adoptada pela Comissão Internacional de Pesos e Medidas na sessão de 1961:

- 1.º — Revogou a definição do litro dada em 1901 pela Terceira Conferência Geral de Pesos e Medidas;
- 2.º — declarou que o litro pode utilizar-se como nome especial dado ao decímetro cúbico, sub-múltiplo da unidade de volume do Sistema Internacional;
- 3.º — recomendou que o litro não seja utilizado para exprimir resultados e medidas de volume de alta precisão.



CONVECÇÃO LIVRE EM TORNO DE UM CILINDRO HORIZONTAL

ANTÓNIO LEITE

Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica
Instituto Superior Técnico
Lisboa

Procurou-se pôr em evidência a discrepância entre as expressões teóricas, as correlações experimentais e alguns resultados recentes sobre convecção natural em torno de um cilindro horizontal, donde se conclui da necessidade de obter mais informação. Sugere-se para isso um dispositivo experimental com a finalidade ulterior de detectar a influência do modo de variação da viscosidade, não considerado nas expressões teóricas. Faz-se, por fim, um estudo dos desvios em relação ao modelo teórico, o qual justifica uma experimentação cuidadosa, aliás já em curso, e que merecerá descrição noutro artigo.

NOMENCLATURA

- A = $\pi D l$, área da superfície do cilindro correspondente à zona de ensaio
C definido por $Nu = C \sqrt[4]{Ra}$
 $C_1 = Q \sqrt[4]{D/A}$
c calor específico da água
D diâmetro exterior do cilindro
F função auxiliar, $F = 1 / \sqrt[4]{\phi} k \theta^{5/4}$
G caudal mássico médio da água de arrefecimento
Gr número de Grashof de sistema, $Gr = g \beta D^3 \theta / \nu^2$
g aceleração da gravidade
h = $Q/A\theta$ coeficiente global de transmissão de calor por convecção
k condutividade térmica da água
 k_1 condutividade térmica do tubo
L comprimento total do cilindro dentro do tanque
l comprimento correspondente à zona de ensaio
m = $(T_{sa} - T_{sb} + T_{sd} - T_{sc}) / 2l$, coeficiente angular médio da curva da temperatura ao longo do cilindro
Nu número de Nusselt do sistema, $Nu = \frac{hD}{k}$
Pr número de Prandtl da água, $Pr = \frac{\nu}{\alpha}$
Q fluxo de calor da água exterior para o cilindro, $Q = cG (T_{1c} - T_{1b})$
Q' fluxo de calor devido à condução ao longo do tubo
Ra número de Rayleigh do sistema, $Ra = Gr \cdot Pr$
S área da secção recta do tubo (cilindro)
T temperatura absoluta no exterior do cilindro
 T_1 temperatura absoluta no interior do tubo

LETRAS GREGAS

- α difusividade térmica da água
 β coeficiente de expansão volumétrica da água
 θ diferença de temperaturas $T - T_s$
 $\phi = Gr \cdot Pr / D^3 \theta$
 ν viscosidade cinemática da água

ÍNDICES

- a à entrada do tanque
b à entrada da zona de ensaio
c à saída da zona de ensaio
d à saída do tanque
f temperatura média entre T_s e T_∞
s temperatura da superfície do cilindro
 ∞ temperatura na região não perturbada

1 — INTRODUÇÃO

A convecção natural na água tem hoje enorme importância em várias aplicações industriais de interesse actual, pois é o fenómeno predominante de transmissão de calor em certos sistemas de aquecimento e arrefecimento, caldeiras e reactores nucleares. No caso dos reactores tem especial interesse na eventualidade de falha do sistema de arrefecimento normal ou quando ele próprio depende exclusivamente da convecção natural.

Infelizmente, as dificuldades que se levantam no tratamento analítico deste problema conduziram a soluções aproximadas e correlações semiempíricas frequentemente em desacordo, a despeito do volume de trabalhos que este assunto tem justificado.

Por esta razão, achámos que seria útil realizar um trabalho experimental sobre convecção na água em torno de um cilindro horizontal, para regime laminar. Esta geometria é a mais vulgar nas aplicações e permite a concepção de um dispositivo bastante simples.

1.1 — A SOLUÇÃO DE HERRMANN E ALGUMAS CORRELAÇÕES EXPERIMENTAIS

Relativamente ao caso que nos propomos estudar, a solução teórica (partindo das hipóteses simplificadas da camada limite) obtida por HERRMANN em 1936 [1] deu para o ar e gases diatómicos a seguinte relação⁽¹⁾

$$Nu = 0,372 \sqrt[4]{Gr}$$

seguindo um processo análogo ao que tinha sido utilizado para a placa vertical por POHLHAUSEN [2].

Por aplicação do princípio de semelhança chega-se a uma expressão mais geral para qualquer fluido [2] [3]

$$Nu = \varphi (Gr, Pr)$$

A forma da função φ tem sido investigada experimentalmente, pois teoricamente o problema é já praticamente irresolúvel, para diversas combinações dos parâmetros mais importantes (fluido, diâmetro, temperaturas).

RICE [4], MCADAMS [4], VAN ZIJNEN [5] reuniram dados de vários investigadores, mas chegaram a expressões diferentes, com propriedades do fluido avaliadas à temperatura T_f

$$Nu = 0,47 \sqrt[4]{Gr, Pr} \quad \text{RICE (1923)} \quad (1.1)$$

$$Nu = 0,53 \sqrt[4]{Gr, Pr} \quad \text{MCADAMS (1949)} \quad (1.2)$$

$$Nu = 0,544 \sqrt[4]{Gr, Pr} \quad \text{VAN ZIJNEN (1957)} \quad (1.3)$$

Podemos dar à expressão de Herrmann uma forma semelhante, dividindo a constante 0,372 pela raiz quarta do Pr utilizado na dedução (0,73), praticamente independente da temperatura. Fica então

$$Nu = 0,403 \sqrt[4]{Gr, Pr} \quad (1.4)$$

Note-se que esta expressão não é rigorosamente comparável com as três anteriores, uma vez que se considera como temperatura de referência a da região não perturbada. Como a cada T_∞ podem corresponder vários T_f (conforme o θ), não podemos fazer corresponder a (4) uma só expressão do tipo

$$Nu_f = C_f \sqrt[4]{Ra_f} \quad (1.5)$$

No entanto, podemos ter uma ideia das flutuações de C_f comparando as duas expressões. Assim, dividindo (1.4) por (1.5)

$$\frac{Nu_\infty}{Nu_f} = \frac{0,403}{C_f} \left(\frac{Ra_\infty}{Ra_f} \right)^{1/4} \quad (1.6)$$

Como, para cada caso, h , D e θ são os mesmos, pode dar-se a (1.6) a forma

$$C_f = 0,403 \frac{k_\infty}{k_f} \left(\frac{\frac{Ra_\infty}{D^3 \theta}}{\frac{Ra_f}{D^3 \theta}} \right)^{1/4}$$

Para o ar (em que a expressão de Herrmann é válida), k aumenta com a temperatura enquanto $\phi = Ra/D^3 \theta$ diminui, pelo que os efeitos se compensam até certo ponto.

⁽¹⁾ Nesta expressão consideram-se as propriedades físicas do fluido constantes e toma-se o seu valor à temperatura T_∞ da região não perturbada.

Como vamos ver, o efeito de k predomina, mas muito ligeiramente. Consideremos então os seguintes casos:

$$T_f > T_\infty \text{ (superfície aquecedora)}$$

- a) θ pequeno
- b) θ grande

$$T_f < T_\infty \text{ (superfície arrefecedora)}$$

- c) θ pequeno
- d) θ grande

Vamos analisar um por um, com valores numéricos.

- a) $T_f = 40^\circ\text{C}$
 $T_\infty = 30^\circ\text{C}$

De acordo com valores dados em [6-a], obtemos

$$\frac{k_\infty}{k_f} = 0,975$$

$$\frac{\phi_\infty}{\phi_f} = 1,105$$

donde

$$C_f = 0,403 \cdot 0,975 (1,105)^{1/4} = 0,403$$

- b) $T_f = 50^\circ\text{C}$
 $T_\infty = 30^\circ\text{C}$

$$\frac{k_\infty}{k_f} = 0,935$$

$$\frac{\phi_\infty}{\phi_f} = 1,22$$

$$C_f = 0,403 \cdot 0,935 (1,22)^{1/4} = 0,397$$

Por simplicidade, tomemos os mesmos valores para as temperaturas, trocando apenas os índices. Será então:

- c) $T_f = 30^\circ\text{C}$
 $T_\infty = 40^\circ\text{C}$

As relações são inversas das anteriores; portanto,

$$C_f = 0,403$$

igualmente

- d) $T_f = 30^\circ\text{C}$
 $T_\infty = 50^\circ\text{C}$

$$C_f = \frac{0,403}{0,935 (1,22)^{1/4}} = 0,41$$

Conclui-se assim que para θ até 20°C não há praticamente variação de C_f , enquanto que para θ até 40°C a variação não passa de 2% do valor inicial. Os cálculos para $\theta = 100^\circ\text{C}$ revelaram um desvio inferior a 8%, o que confirma a manifesta discrepância entre a expressão de Herrmann e a de McAdams.

É interessante referir ainda que ambas são ambíguas em certas condições. Com efeito, consideremos as hipóteses seguintes:

1 — Seja um meio infinito à temperatura T_∞ no qual se introduz uma superfície à temperatura T_s

- a) sendo $T_s > T_\infty$
- b) sendo $T_s < T_\infty$

em que θ é o mesmo num caso e noutro.

A expressão de Herrmann aplicada aqui conduz ao mesmo Nu (e, portanto, ao mesmo h) para ambas as alíneas, uma vez que T_∞ é o mesmo.

Aplicando uma expressão em que a temperatura de referência é T_f , como (1.1), (1.2) e (1.3), somos conduzidos a valores de Nu diferentes. Quanto aos valores de h , será

$$\frac{h_a}{h_b} = \frac{k_a}{k_b} \left(\frac{Ra_a}{Ra_b} \right)^{1/4}$$

Como já dissemos, a relação dos k predomina sobre a dos Ra e k cresce com T ; portanto,

$$h_a > h_b$$

2 — Sejam agora T e T_s tais que T_f é sempre o mesmo, mas

- a) sendo $T_s > T_\infty$
- b) sendo $T_s < T_\infty$

É neste caso a expressão de McAdams (ou uma das outras do mesmo tipo) que não distingue entre estas duas situações físicas, enquanto que aplicando a de Herrmann temos

$$\frac{h_a}{h_b} = \frac{k_a}{k_b} \left(\frac{Ra_a}{Ra_b} \right)^{1/4}$$

Pelas razões já apontadas e como T_∞ é maior em b), vem

$$h_b > h_a$$

ao contrário do que acontecia antes.

Nota. — Admite-se em ambos os casos que θ é suficientemente grande para se notar a predominância do efeito da variação de k sobre a de Ra . Admitiu-se ainda que se tratava do ar, domínio em que são válidas ambas as expressões.

Portanto, conquanto à primeira vista a expressão de Herrmann pareça mais «rígida», a verdade é que ambas são incapazes de distinguir situações físicas distintas e estão em desacordo. Note-se ainda que nenhuma delas prevê qualquer distinção.

Tudo isto confirma afinal que a noção de temperatura de referência não é rigorosa. A forma ideal de abordar o problema será, como fez Sparrow, pela integração das equações da camada limite por método numérico, entrando em conta com propriedades do fluido variáveis. Resulta que se consegue, quando muito, encontrar a temperatura de referência mais adequada para cada fluido. Em [7] e [8] estão tratados os casos da placa vertical para gases perfeitos e vapor de água.

Este parêntesis pareceu-nos indispensável, não só para mostrar o carácter imperfeito destas expressões, como para tornar legítima a comparação entre elas.

Voltemos agora às correlações experimentais.

Interessa ainda referir, quanto a (1.2), que os trabalhos reunidos por McAdams cobriam uma gama de diâmetros de 0.01 a 16 cm, temperaturas de 18 a 1000°C, pressões de 0,1 a 200 atm e fluidos como hidrogénio, oxigénio, CO₂, ar, água, anilina, tolueno, tetracloreto de carbono e glicerina. No entanto, para a água, apenas tinha em conta os dados de um experimentador (Ackermann) cujos trabalhos datam de 1932.

Em 1953, HYMAN, BONILLA & EHRLICH [5] chegaram experimentalmente a

$$Nu = 0,53 \left[\frac{Pr}{Pr + 0,952} Pr \cdot Gr \right]^{1/4} \text{ para qualquer fluido}$$

e

$$Nu = 0,53 (Pr^2 Gr)^{1/4} \text{ para metais líquidos}$$

uma e outra expressões tendendo para a de McAdams, conforme Pr tende para ∞ ou para 1.

Mais recentemente, os trabalhos neste domínio têm visado sobretudo a análise da influência de novos parâmetros, como fluxo variável, vibrações e rotação [9] [10] [11] [12].

O trabalho mais recente (1965) que pudemos encontrar sobre este problema [9] chegava a valores do número de Nusselt superiores em mais de 10% aos que seria de esperar segundo McAdams (ver fig. 1).

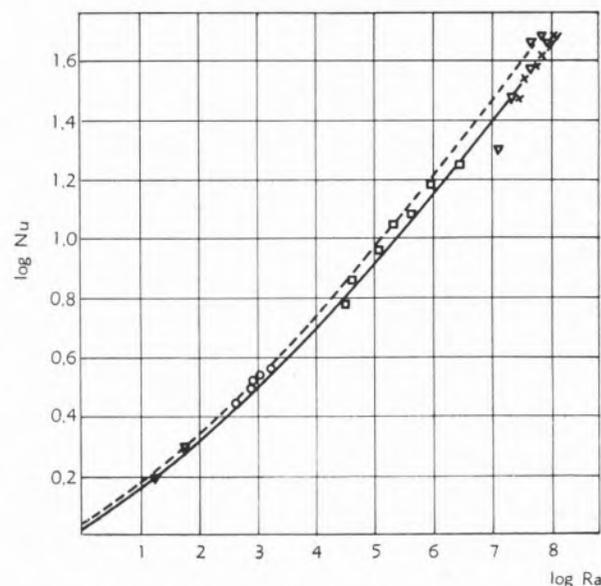


Fig. 1 — Curvas de $\log Nu$ em função de $\log Ra = \log GrPr$ segundo McAdams (a tracejado) e Senftleben, com alguns resultados experimentais para convecção na água

- x Nusselt (1929)
- Ackerman (1932)
- o Lemlich (1965)

1.2 — OUTRAS SOLUÇÕES

Admitindo a existência de uma camada limite estática em torno do cilindro, fora da qual $T = T_\infty$ e tal que

no seu contorno o $grad T$ é independente do diâmetro, ELENBAAS [6] chegou a

$$(Nu)^3 e^{-\frac{6}{Nu_D}} = \frac{Gr}{500} \text{ para } Gr.Pr < 10^4 \text{ e ar}$$

Esta expressão foi verificada experimentalmente com fios de lâmpadas (diâmetros da ordem de 0,1 mm) e é particularmente adequada para diâmetros muito pequenos, quando as hipóteses da camada limite já não são válidas, mas falha para casos mais gerais [6].

Outra solução deste tipo foi obtida por SENFLEBEN [6] admitindo um perfil de temperatura descontínuo, muito inclinado perto do cilindro e quase horizontal junto ao contorno da camada limite, correspondendo estes dois troços a pura condução. A diferença entre os fluxos térmicos dos dois troços seria a resultante da transmissão de calor por convecção. Obteve excelente concordância com os resultados de ensaios de vários investigadores em anilina, azeite, glicerina e ar.

No gráfico da fig. 1 apresenta-se esta solução comparada com a de McAdams e alguns resultados experimentais. A curva de Senfleben pode representar-se por

$$Nu = 0,41 \sqrt[4]{Gr.Pr} \text{ para } Gr.Pr > 10^5$$

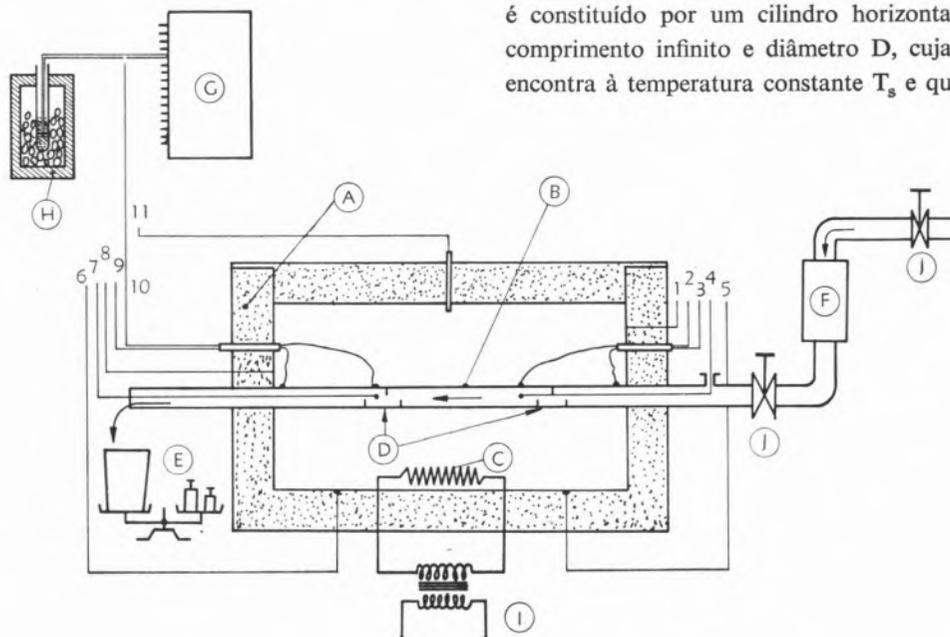


Fig. 2 — Esquema da instalação. A — Isolamento de lã de vidro. B — tubo de latão. C — Resistência. D — «Chicané». E — Balança. F — Rotâmetro. G — Registador. H — Vaso de Dewar. I — Transformador. J — Válvula. 1, 2, 3... 11 — Termopares.

o que a coloca muito próximo da solução de Herrmann.

AKAGI [13] apresentou em 1965 um trabalho analítico em que considera o número de Rayleigh como parâmetro para uma solução pelo método das perturbações, chegando à conclusão de que o método apenas se justifica para números de $Ra < 10^5$. É fora deste domínio que se situam os nossos ensaios.

Existem ainda outras soluções aproximadas [5], que não saem, porém, dos limites já citados.

Conclui-se, portanto, que, pelo menos para a água e cilindro horizontal, não só há desacordo como carência de resultados recentes. É essa a razão de ser do nosso trabalho.

A seguir se descreve o modelo teórico que se procurará satisfazer e o dispositivo experimental constituído para esse fim. A descrição é completada por uma análise dos desvios em relação ao modelo teórico, apoiada em resultados de ensaios prévios. Os resultados dos ensaios em curso e a sua discussão farão objecto de um outro artigo.

2 — SUGESTÃO DE UM MÉTODO EXPERIMENTAL

2.1 — MODELO TEÓRICO

O modelo físico teórico que pretendemos satisfazer é constituído por um cilindro horizontal circular, de comprimento infinito e diâmetro D , cuja superfície se encontra à temperatura constante T_s e que está mergu-

lhado num meio infinito (água) à temperatura uniforme T_{∞} fora da região perturbada.

A temperatura T_{∞} é superior a T_s , o que representa uma situação física diferente da que se considera habitualmente, mas que não pode tomar-se como característica do modelo, pois as soluções teóricas não permitem distinguir entre um caso e outro. Será um objectivo ulterior do trabalho verificar se assim é realmente na prática.

Considera-se ainda o regime estacionário.

2.2 — DESCRIÇÃO DA INSTALAÇÃO

O dispositivo experimental, esquematizado na fig. 2, é constituído por um tanque de chapa galvanizada com dimensões interiores 80 cm \times 40 cm \times 30 cm, isolado tèrmicamente por uma camada de 10 cm de fibra de vidro (A) e atravessado longitudinalmente por um tubo de latão (B) de diâmetro $D = 1,6$ cm. A água que enche o tanque é aquecida por uma resistência eléctrica (C) colocada próximo do fundo, para perturbar o menos possível o fenómeno em estudo, e a sua temperatura medida graças à colocação de termopares soldados exteriormente às paredes e fundo do tanque (1, 5, 6, 8). No interior do tubo de latão circula água à temperatura ambiente, destinada a manter aquele a uma temperatura sensivelmente constante e que se mede com quatro termopares soldados exteriormente a intervalos iguais e enrolados uma vez à volta do tubo, de molde a diminuir os erros por condução ao longo dos fios do termopar (2, 3, 9, 10).

O fluxo térmico em jogo é medido pelo aumento de temperatura da água de arrefecimento durante o seu trajecto no interior do tubo, sabido o caudal. Para isso coloca-se um termopar à entrada e outro à saída (4, 7) segundo o eixo do tubo e a jusante de «chicanas» misturadoras (D), que permitem obter uma temperatura média significativa. O caudal é medido com precisão superior a 0,1% por pesagem da água à saída (E) e leitura do tempo de ensaio num cronómetro. Paralelamente e com o auxílio de um rotâmetro (F), procura-se manter o caudal constante durante todo o ensaio. As tensões fornecidas pelos termopares (cobre-constantan ϕ 0,5 mm) são medidas por um registador potenciométrico de 12 canais (G) e a soldadura fria é colocada em tubos de ensaio, contendo 1/3 de altura de mercúrio, mergulhados numa mistura de gelo e água num vaso de Dewar (H). Cada tubo de ensaio contém 6 termopares.

O ensaio processa-se da seguinte maneira: uma vez atingida a temperatura da água do tanque pretendida, desliga-se a resistência e deixa-se uniformizar a temperatura durante alguns minutos. Liga-se depois a água de arrefecimento e espera-se que estabilize a temperatura no tubo. Dá-se então início ao ensaio, que termina assim que a temperatura das paredes ou do fundo do tanque acusa uma descida de $\approx 2^{\circ}\text{C}$, para que possa considerar-se o meio infinito sem erro apreciável. A fig. 3 dá uma ideia dos tempos e valores envolvidos.

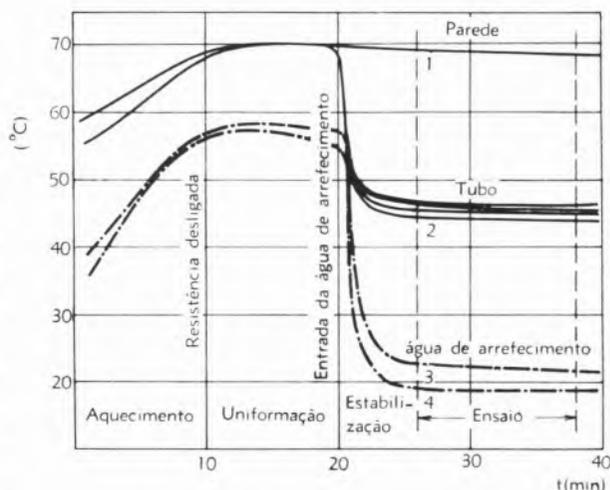


Fig. 3 — Variação da temperatura ao longo do tempo em diversos pontos da instalação.

3 — DESVIOS EM RELAÇÃO AO MODELO TEÓRICO

Em relação ao modelo teórico, para o qual são válidas as expressões referidas atrás, o modelo real descrito apresenta certas diferenças que convém analisar. É interessante notar que num texto muito citado [2] se manifesta mais a preocupação de satisfazer os modelos reais do que a de transpor os resultados experimentais para o modelo teórico, de modo a avaliar da validade das soluções analíticas. Os experimentadores, por seu lado, limitam-se, em geral, a referir a margem de erro inerente aos métodos de medição empregados, o que faremos, pela nossa parte, em outro artigo, junto com a discussão dos resultados.

Podemos distinguir, em relação aos desvios que vamos estudar, dois efeitos, um térmico e outro hidrodinâmico,

evidentemente relacionados. Sempre que possível, em cada alínea que se segue serão focados ambos os aspectos

3.1 — COMPRIMENTO DO CILINDRO NÃO INFINITO

A análise do efeito de pontas no nosso caso é muito complicada, pois não se conhecem as correntes de convecção dentro do tanque. No entanto, esta dificuldade pode ser substancialmente levantada se for conhecido o perfil de temperatura ao longo da superfície do cilindro.

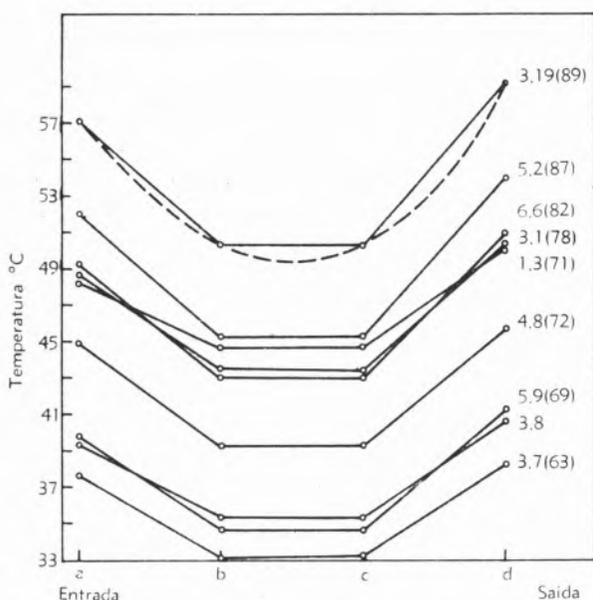


Fig. 4 — Temperatura na superfície exterior do tubo. Os números à direita das curvas indicam os caudais médios e a temperatura inicial da água quente em °C (entre parêntesis).

Os ensaios de preparação revelaram os quatro pontos indicados na fig. 4, para várias condições, e que sugerem que o efeito deixa de se manifestar na zona (b, c) onde a temperatura parece não variar. Esta circunstância seria para nós muito vantajosa, pois permite tomar uma temperatura para essa zona muito significativa. É evidente que conviria ter mais pontos intermédios, o que estamos actualmente tentando conseguir.

Para dar uma ideia da influência deste perfil nos resultados experimentais, apresentam-se na tabela 1 os valores obtidos se tomarmos para zona de ensaio toda a extensão do tubo em comparação com os considerados mais significativos, em termos de C.

Uma vez que tomámos para zona de ensaio aquela em que se supõe que T não varia, o erro deixa de se considerar.

3.2 — DIMENSÕES FINITAS DO TANQUE

Vamos analisar aqui apenas o efeito das dimensões finitas sob o aspecto hidrodinâmico e segundo um plano normal ao eixo do cilindro, visto que a limitação longitudinal ficou incluída em 3.1. A influência sobre a temperatura será analisada adiante.

Este problema apresenta quase as mesmas dificuldades do anterior, mas podemos procurar uma solução que nos dê o erro aproximado por excesso.

Suponhamos que as linhas de corrente têm o andamento indicado na fig. 5, que é a imagem mais provável, visto que o fluido desce na zona junto ao cilindro onde é arrefecido. O caudal que desce deverá ser igual ao

Tabela 1

Ensaio	III — 1	III — 2	III — 3	III — 4	III — 5	III — 6
Valor de C	0,74	0,73	0,77	0,72	0,57	0,56
Ensaio	IV — 1	IV — 2	IV — 3	IV — 4	IV — 5	IV — 6
Valor de C	0,39	0,32	0,35	0,43	0,30	0,30

Ensaios III — 1 a III — 6 — Zona de ensaio = (a, d)
 Ensaios IV — 1 a IV — 6 — Zona de ensaio = (b, c) } ver fig. 4

que sobe, uma vez que não há perdas e o movimento é simétrico, e pode ser calculado conhecendo o perfil de velocidade junto ao cilindro. Em [1] é-nos dada a distribuição de velocidade segundo Herrmann e a curva experimental obtida por Jodlbauer, que dá valores

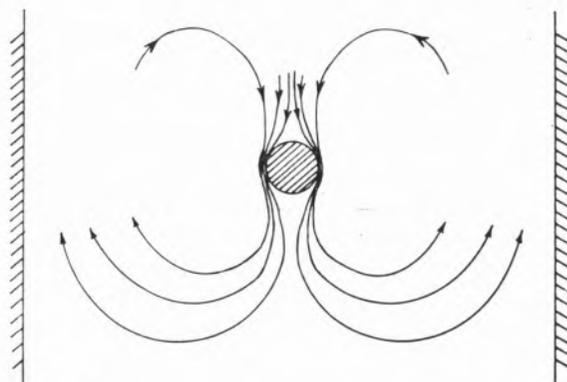


Fig. 5 — Desenho esquemático das correntes de convecção dentro do tanque.

um pouco superiores. São esses que vamos tomar, pois conduzem a caudais maiores e, portanto, devem corresponder a perturbação maior.

O gráfico apresentado em [1] dá valores da velocidade adimensional definida por

$$\mu = \frac{UR \sqrt{8}}{v \sqrt{Gr} q(x) \cdot g(x)} \quad (3.1)$$

em que

U é a componente da velocidade normal ao raio do cilindro

R é o raio do cilindro

q(x) e g(x) são funções apenas do azimute x

em função da distância adimensional η definida por

$$\eta = \frac{n \sqrt[4]{Gr} g(x)}{R \sqrt[4]{8}} \quad (3.2)$$

em que n é a distância à superfície do cilindro segundo a normal.

Sendo assim, o caso mais desfavorável será aquele a que corresponder maior valor de

$$v \sqrt{\frac{Gr}{8}} \sqrt[4]{Gr/8}$$

visto que as outras grandezas de (3.1) e (3.2) são constantes para o azimute 90° que corresponde à horizontal. Na tabela 2 mostra-se que isso acontece no ensaio 4. O perfil de velocidade junto à parede não é conhecido, mas podemos admitir que é uniforme e se estende até ao cilindro (fig. 6). A sua influência no perfil junto ao cilindro pode traduzir-se então pela relação das áreas A_1 e A_2 . Para o caso referido acima obtém-se

A_1	A_2	A_1/A_2 (%)
0,14	0,00063	0,45

3.3 — CONDUÇÃO AO LONGO DO TUBO

O facto de a temperatura não ser constante ao longo do tubo significa que há condução, de que resulta um

Tabela 2

	$10^{-4} \frac{Gr}{8}$	$\sqrt{\frac{Gr}{8}}$	$\sqrt[4]{\frac{Gr}{8}}$	v	$\frac{v\sqrt{Gr}}{4\sqrt{Gr}}$
Ensaio 1	31,4	560	23,7	0,0051	0,121
2	56,8	754	27,5	0,0042	0,115
3	54,2	736	27,1	0,0044	0,119
4	49,9	706	26,6	0,0046	0,122
5	44,2	665	25,8	0,0047	0,121

fluxo de calor adicional das pontas para a zona central (de ensaio). Esse fluxo será dado por

$$Q' = -k_1 S \left[\left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_b + \left(\frac{\partial T}{\partial z} \right)_c \right]$$

O caso mais desfavorável corresponde aqui a considerar o perfil de temperatura linear, que equivale a ter em b e c gradientes de T maiores do que será de esperar com um perfil como o indicado a tracejado na fig. 4. Para simplificar, vamos tomar o coeficiente angular médio, que será dado por

$$m = \frac{1}{2l} (T_a - T_b + T_d - T_c)$$

donde o fluxo passa a ser

$$Q' = -2 k_1 S m$$

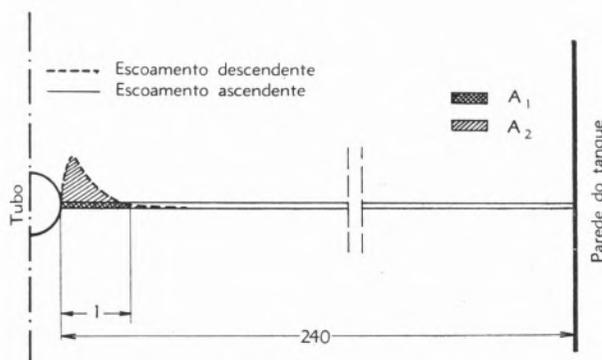


Fig. 6 — Perfis de velocidade junto do cilindro.

Para o valor mais elevado de m (ver fig. 4)

vem

$$Q' = -2,0,3 \frac{\pi}{4} (1,6^2 - 1,4^2) \frac{7,9}{28} = -0,076 \text{ cal s}^{-1} = -0,274 \text{ kcal h}^{-1}$$

Como

$$Q = 287,175 \text{ kcal h}^{-1}$$

de acordo com os resultados experimentais, vem um erro

$$100 \left| \frac{Q'}{Q} \right| \approx 0,1 \%$$

Note-se que o valor tomado para a condutividade do latão é bastante superior ao de $0,260 \text{ cal cm}^{-1} \text{ }^\circ\text{C}^{-1} \text{ s}^{-1}$ dado em [14].

3.4 — PERDAS PARA O EXTERIOR

Verificou-se nos ensaios prévios que as perdas têm como consequência uma descida de temperatura da água do tanque desprezável em face da duração do ensaio. Com efeito, a maior queda detectada nos ensaios de arrefecimento⁽¹⁾ foi de 20°C em 24 horas e de $0,3^\circ\text{C}$ nos primeiros 20 minutos (a duração média dos ensaios é de cerca de 10 min.). De qualquer modo, será incluída na queda devida à extracção de calor por parte da água fria (de arrefecimento) e analisada a seguir.

3.5 — PROBLEMA DAS TEMPERATURAS NÃO CONSTANTES

O modelo teórico prevê temperaturas constantes quer na região não perturbada do fluido quer na superfície do cilindro. Enquanto esta última condição é praticamente satisfeita, como vimos em 3.1, já o mesmo não acontece com a outra, visto haver uma queda de 2 a 3°C na temperatura das paredes do tanque entre o princípio e o fim do ensaio.

Uma vez que a camada limite térmica é da mesma ordem de grandeza da hidrodinâmica (1 mm), se o meio fosse infinito não deveria notar-se abaixamento de temperatura à distância que as paredes estão do cilindro (mínimo 24 cm). Esse abaixamento é, evidentemente, devido a ser limitada a capacidade calorífica, podendo calcular-se o seu valor médio, uma vez que se conhece a quantidade de calor extraída do tanque. A temperatura T_∞ a tomar será a média entre a inicial (uniforme) e a resultante do abaixamento referido. Interessa agora avaliar o erro cometido ao tomar esse valor médio, para saber se será essa a forma ideal de tratar o problema.

O fluxo maior obtido foi

$$Q = c. G. (T_{1c} - T_{1b}) = 1,5,3,6 = 31,8 \text{ kcal/min}$$

A duração deste ensaio foi de 10 minutos e a massa de água é de cerca de 120 kg. O abaixamento de temperatura foi, portanto,

$$\Delta T = \frac{318}{120} = 2,65^\circ\text{C}$$

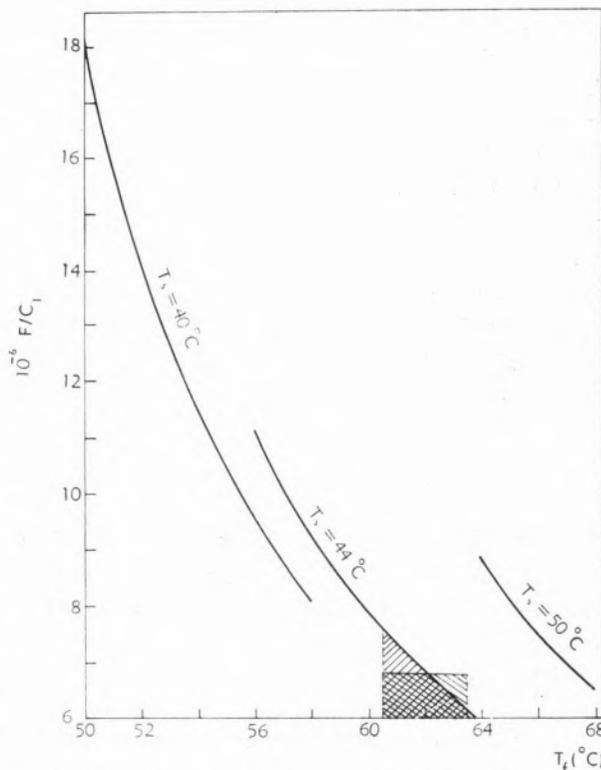


Fig. 7 — Representação da função $F/C_1 = 1/\phi^{1/4} k \theta^{3/4}$

consideremos agora a expressão

$$Nu = C \sqrt[4]{Gr. Pr}$$

sob a forma

$$C = \frac{Nu}{\sqrt[4]{Gr. Pr}}$$

Atendendo às expressões de Nu, Gr e Pr, fica

$$C = \frac{C_1}{\phi^{1/4} k \theta^{5/4}} = C_1 F(T_f, T_s)$$

em que

$$C_1 = \frac{Q \sqrt[4]{D}}{A}$$

$$\phi = \frac{Gr. Pr}{D^3 \theta}$$

(1) Com água de arrefecimento fechada.

Para cada valor de T_s , F é apenas função de T_f e está representada na fig. 7 para 3 valores de T_s que cobrem a gama dos nossos ensaios.

Note-se que, rigorosamente, C_1 também depende de T_s através de Q , pois o aumento de temperatura da água de arrefecimento depende da temperatura exterior, mas não de modo a alterar o resultado a que pretendemos chegar.

Ao tomar a temperatura média, o erro cometido pode ser dado pela relação das duas áreas da fig. 7, uma limitada pela curva de F e outra pela ordenada correspondente à temperatura média. Na zona menos linear da curva e tomando um intervalo de 3°C (superior aos 2,65 calculados atrás para ter em conta as perdas para o exterior) o erro foi de 1,3%.

Quanto à variação de T_s ao longo do ensaio, a precisão na medição da temperatura não permite considerá-la significativa.

4 — CONCLUSÃO

O modelo físico real parece suficientemente próximo do teórico para justificar a realização de ensaios com o máximo de precisão possível em relação à aparelhagem de que dispomos, precisão essa que será analisada conjuntamente com a discussão dos resultados experimentais, como dissemos.

Os ensaios prévios já realizados conduziram a um valor médio de C de 0,36, com desvios máximos de 15%. Este valor, inferior a qualquer dos citados atrás, pode ter origem no facto de trabalharmos com o cilindro mais frio do que o meio envolvente, pois, na realidade, isso corresponde a ter a maior viscosidade junto do cilindro, o que deve contribuir para diminuir o calor transmitido, e, portanto, Nu . Actualmente estamos a preparar uma 2.^a fase de ensaios com o cilindro mais quente, o que nos deve permitir tirar mais conclusões.

AGRADECIMENTOS

Os ensaios foram realizados no Laboratório de Caldeiras e Permutadores de Calor do I. S. T., com aparelhagem do Núcleo de Estudos de Engenharia Mecânica (do I. A. C.) e do próprio I. S. T. A estas entidades exprimimos a nossa gratidão pelas facilidades concedidas, além do material bibliográfico posto à nossa disposição.

Ao Prof. Delgado Domingos devemos a iniciativa do trabalho e a sugestão do método experimental, a revisão e a discussão do projecto em todas as suas fases.

Ao Eng.^o Bento Leal agradecemos as sugestões quanto à ordenação deste relatório e a discussão de alguns pontos da análise dos erros.

À direcção-geral do Laboratório de Física e Engenharia Nucleares agradecemos o ter-nos dispensado todo o tempo necessário para terminar este trabalho e a compreensão que mostrou ao promover a colaboração do N. E. E. M.

BIBLIOGRAFIA

- Ostrach, S., «Theory of Laminar Flows», F. K. Moore, Princeton University Press, 1964, pp. 528-606.
- Jakob, M., «Heat Transfer», vol. 1, John Wiley & Sons, New York, 1964, pp. 483-490.
- Bird, R. B., Stewart, W. E. e Lightfoot, E. N., «Transport Phenomena», John Wiley & Sons, New York, 1965, pp. 330-333.
- McAdams, W., «Heat Transmission», 3.^a ed., McGraw-Hill International Student Edition, Tóquio, 1954, pp. 175-180.
- Hsu, S. T., «Engineering Heat Transfer», Van Nostrand, Princeton, 1963, pp. 374-380.
- Gröber, H. e Erk, S., «Fundamentals of Heat Transfer», 3.^a ed. revista por U. Grigull, McGraw-Hill, New York, 1961, pp. 293-323.
- 6-a Gröber, H. e Erk, S., «Fundamentals of Heat Transfer», 3.^a ed. revista por U. Grigull, McGraw-Hill, New York, 1961, pp. 497-499.
- Sparrow, E. M. e Gregg, J. L., *Trans. Am. Soc. Mech. Engrs.*, **80**, 879-886 (1958).
- Minkowycz, W. J. e Sparrow, E. M., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **9**, 1145-1147 (1966).
- Lemlich, R. e Rao, M., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **8**, 27-33 (1965).
- Becker, K. M., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **6**, 1053-1062 (1963).
- Shimomura, R., *Bull. JSME (Japan Soc. Mech. Engrs.)*, **7**, 26 (1964).
- Koh, J. C., *Intern. J. Heat Mass Transfer*, **7**, 811-813 (1964).
- Akagi, S., *Bull. JSME (Japan Soc. Mech. Engrs.)*, **9**, 438 (1966).
- Handbook of Chemistry and Physics, 43.^a ed., Chemical Rubber Publishing Company, Cleveland, 1963, p. 2469.

ABSTRACT

In this paper it is tried to bring out the discrepancy between theoretical expressions, the experimental correlations and some recent results of natural convection around a horizontal cylinder — hence the need for further information. An experimental appliance is suggested for the purpose, the aim being to detect the influence of the mode of viscosity variation, which was not considered in the theoretical expressions. Finally the deviations in relation to the theoretical model are studied, which calls for careful experimentation which is already in course and will be described in another paper.



1 — INTRODUÇÃO

A necessidade de efectuar dosagens de cálcio, em águas naturais, tem-nos levado, há já alguns anos, a ensaiar vários processos de eliminação de interferências em determinações por fotometria de chama e, ultimamente, por espectrometria de absorção atómica.

Ambos estes métodos permitem a determinação rápida do teor de cálcio em soluções aquosas, sendo necessário, no entanto, ter em conta o grande número de interferências a que estão sujeitos e que podem afectar a precisão dos resultados.

Para eliminar essas interferências têm sido propostos muitos métodos igualmente simples, mas a sua prática demonstrou-nos a necessidade de fazer entre eles uma cuidadosa escolha, tendo em atenção o caso particular em estudo.

DOSAGEM DE CÁLCIO EM ÁGUAS NATURAIS POR FOTOMETRIA DE CHAMA E POR ABSORÇÃO ATÓMICA

CARLOS PULIDO
MARIA CRISTINA MOREIRA DE ALMEIDA
ANTÓNIO ALBANO GOUVEIA DE ALMEIDA

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

2 — PRINCIPAIS INTERFERENTES

Entre as interferências verificadas na dosagem do cálcio por fotometria de chama sobressaem as dos elementos que se admite existam sob a forma de aniões na chama, tais como alumínio, berílio, boro, crómio, ferro, molibdénio, selénio, vanádio e zircónio; verificam-se também interferências dos aniões comuns, sulfato, bicarbonato, fosfato, arseniato e oxalato. A acção de todos estes aniões faz-se sentir por uma depressão da emissão do cálcio. Esta depressão tem sido explicada como sendo devida à formação de compostos de cálcio, com alta temperatura de vaporização, que por isso não se encontram em estado de vapor na chama, como seria necessário para a formação de átomos de cálcio capazes de emitir radiação.

Segundo YOFÈ & FINKELSTEIN (1), a formação dos compostos refractários teria lugar na própria chama, enquanto DINNIN (2) admite que estes compostos se formam nas gotículas de solução aspiradas, o que parece confirmado pelas experiências de ALKEMADE & VOOR HUIS (3), que não verificaram acção depressora de PO_4^{3-} sobre a emissão do cálcio quando ambos são introduzidos na chama separadamente. Experiência semelhante foi feita para o alumínio por POLUEKTOV (4), que introduziu, também separadamente e depois simultaneamente, na chama, compostos de alumínio e de cálcio.

Na determinação do cálcio por absorção atómica há a ter em conta que não devem esperar-se interferências devidas a variação do número de átomos excitados

Na dosagem de cálcio considera-se em especial o problema das interferências de alumínio, fosfato, bicarbonato, sulfato, ferro, sódio e potássio e das técnicas empregadas na sua eliminação. Salienta-se a vantagem do emprego de lantânio como agente libertador.

— interferências de excitação —, visto que, sendo esse número muito pequeno, em relação ao número total de átomos no estado fundamental, o número destes pode considerar-se praticamente constante. As interferências químicas, devidas à formação de compostos na chama, existem, embora não sejam exactamente as mesmas que se encontram em fotometria de chama, devido às grandes diferenças nas condições das chamas empregadas.

3 — ELIMINAÇÃO DAS INTERFERÊNCIAS

3.1 — ADIÇÃO DE ELEMENTOS LIBERTADORES

Para impedir a formação de compostos com elevado calor de vaporização, capazes de dominar a quantidade de cálcio presente na chama, tem-se proposto ou a eliminação dos aniões apontados, por tratamento prévio das amostras (precipitação, permuta iónica ou outros métodos de separação), ou a complexação dos mesmos na própria amostra (5), ou ainda o tratamento por adição às amostras de agentes libertadores, assim chamados por libertarem a emissão do cálcio da depressão exercida pelos aniões.

De um modo geral, a acção libertadora traduz-se pelo esquema



em que A indica o elemento a ser determinado — neste caso o cálcio —, B o elemento alcalino-terroso ou de propriedades afins adicionado à amostra, X representa o anião que forma com o cálcio um composto refractário e Y um anião capaz de formar com o cálcio um composto facilmente dissociável.

Introduzindo na amostra o composto BY em concentração preponderante, o equilíbrio vai deslocar-se no sentido de formação de BX e, portanto, favorece o aparecimento na chama de todo o cálcio presente.

Foram ensaiados como agentes libertadores da acção de SO_4^{2-} , PO_4^{3-} e AlO_2^- , os elementos Mg, Sr, Ba, La, Nd, Sm, Y, Sc e Fe. Em todos os casos é, evidentemente, necessário ter em atenção a emissão produzida na chama pelo elemento libertador, sendo conveniente escolher um elemento que não só elimine a interferência, mas também não emita radiações — emissão de fundo — com comprimento de onda próximo do escolhido para determinação do cálcio.

O magnésio apresenta uma baixa emissão de fundo, mas apenas liberta 90 % da emissão do cálcio presente, por maior que seja a concentração do libertador na amostra.

Pode até comportar-se como depressor a partir de certa relação entre as concentrações molares de ambos.

O estrôncio liberta 100 % da emissão do cálcio presente, sendo em geral considerado como o melhor libertador deste elemento, das acções interferentes; tem, no entanto, o inconveniente de a sua emissão de fundo ser das mais intensas dentre todos os elementos ensaiados como libertadores. Por isso, a sua acção apenas pode limitar-se às leituras efectuadas a 422,7 nm, não podendo ser utilizado em fotómetros munidos de filtros, por a selectividade destes não ser suficiente.

O bário, embora tenha certa acção libertadora da emissão do cálcio em presença de alumínio e fosfato, não é utilizável em presença de sulfato e apresenta elevada emissão de fundo.

O lantânio, em concentrações superiores às de estrôncio, tem também acção libertadora de 100 % sobre a emissão do cálcio, tendo sobre aquele elemento a grande vantagem de possuir menor emissão de fundo. YOFÉ & FINKELSTEIN (1), em soluções sintéticas, e WILLIAMS (6), na determinação do cálcio nos solos, usaram-no com excelentes resultados.

Neodímio, samário, ítrio e escândio possuem também poder libertador de 100 %, aliado a baixa emissão de fundo. Não sabemos, no entanto, de nenhum caso em que tenham sido empregados com fins analíticos.

O berílio liberta apenas parcialmente a emissão do cálcio, em presença de aniões depressores da mesma.

O ferro, que tem sido empregado como libertador para fosfato e sulfato, tem apenas uma acção fraca. Quando o alumínio está presente, o ferro actua como depressor da emissão do cálcio, admitindo-se que se formem compostos refractários, tais como $[Ca, Fe(II)] [Al, Fe(III) O_2]_2$.

DAVID (7) (8) estudou a acção do fosfato e do alumínio na determinação do cálcio por absorção atómica e ensaiou a acção libertadora de vários elementos.

Estudos posteriores demonstraram que a presença de 1 % de lantânio é capaz de suprimir a interferência de 200 p.p.m. de fósforo e de 1000 p.p.m. de alumínio.

3.2 — CASO DAS ÁGUAS NATURAIS

A determinação de cálcio em águas naturais está praticamente isenta de interferência de elementos que se comportem como catiões na chama, havendo apenas a considerar, neste caso, a presença de sódio, potássio e lítio. WEST, FOLSE & MONTGOMERY (9) tentaram compensar a acção destes elementos na análise das águas por meio de tampões de radiação.

Os aniões em que entram ferro, alumínio, bicarbonato, sulfato e fosfato exercem, contudo, acção depressora importante sobre a emissão do cálcio, a qual conduz a valores muito baixos na dosagem e, como a concentração desses elementos é muito variável de água para água, não seria prático incluí-los nos padrões, sendo, portanto, necessário eliminar a sua acção interferente. No decurso deste trabalho ensaiámos, na dosagem de cálcio em águas naturais, além do anteriormente citado (8), também o método de ADAMS & ROUSE (10), em que estes autores passam a amostra por uma coluna permutadora aniónica. Ensaiou-se ainda o emprego do padrão interno descrito por CHOW & THOMPSON (11) e a adição de 10 % de glicerol às amostras e padrões, descrita por RAINS, ZITTEL & FERGUSON (12) e baseada na constatação de HEENEY, WOULD & WILLSON (13), segundo a qual o glicerol diminui a acção interferente. A adição de estrôncio como agente libertador fora já anteriormente estudada neste laboratório por A. TAVARES DA SILVA (14).

Todos estes métodos conduziram, porém, a valores de concentração de cálcio nas águas inferiores aos determinados por métodos clássicos

Os bons resultados obtidos com o emprego de lantânio como agente libertador na absorção atómica levaram-nos a ensaiar método semelhante para dosagem de cálcio nas águas, por fotometria de chama. De facto, este elemento, como já fora indicado por YOFÈ & FINKELSTEIN (1), tem acção libertadora de 100 % sobre a emissão do cálcio, em fotometria de chama, com reduzida emissão de fundo.

São os resultados das dosagens efectuadas por este método, em águas naturais, por fotometria de chama e por absorção atómica, que se apresentam neste trabalho.

4 — MÉTODO EXPERIMENTAL

4.1 — APARELHAGEM

- i) Espectrofotómetro Beckman DU equipado com fotomultiplicador, conjunto de acessórios de chama n.º 9 200 e queimador 4 020, alimentado com hidrogénio-oxigénio. As leituras foram efectuadas ao comprimento de onda de 422,7 nm com abertura de fenda de 0,02 mm.
- ii) Espectrofotómetro de absorção atómica Perkin-Elmer 290, alimentado com acetileno-ar. Usou-se o queimador 209/1169 de pequeno percurso, com fenda de 2" (standard 290), executando-se as leituras ao comprimento de onda 422,7 nm, com a fenda 7A.

4.2 — REAGENTES

- a) Solução-padrão de cálcio com 1 000 p.p.m. de Ca obtida a partir de carbonato de cálcio dissolvido em ácido clorídrico, ficando a solução final 0,1 N em ácido.
- Todas as restantes soluções de cálcio foram obtidas desta, por diluição.
- b) Solução-padrão de ferro com 100 p.p.m. de Fe obtida a partir de sulfato ferroso, 0,01 N em HCl.
- c) Solução de bicarbonato de sódio com 10 000 p.p.m. em HCO_3^- .
- d) Ácido sulfúrico N/10 «Titrisol-Merck».
- e) Solução aquosa de cloreto de sódio com 1 000 p.p.m. de Na.
- f) Solução aquosa de cloreto de potássio a 1 000 p.p.m. em K.
- g) Solução de cloreto de lantânio obtida por dissolução de 29,325 g de La_2O_3 em 125 ml de HCl conc., perfazendo 500 ml com água bidestilada e filtrando seguidamente.
- h) Ácido clorídrico 0,1 N «Titrisol-Merck».
- i) Água bidestilada.

Os reagentes empregados foram sempre *pro analyse*, dissolvidos em água bidestilada.

Prepararam-se os ensaios para estudo de eliminação de acções interferentes tomando para balão de 100 ml quantidades convenientes dos reagentes e de água bidestilada ou da água do Luso, conforme os casos, e completando depois o volume referido.

Das águas a analisar tomaram-se volumes convenientes para balão de 100 ml, adicionando-se-lhes 20 ml de solução de cloreto de lantânio e completando com água bidestilada o volume do balão.

Para as águas a que não se adicionou lantânio não houve qualquer manipulação.

5 — ENSAIOS EFECTUADOS

Doseou-se cálcio em 12 águas naturais adicionadas de 1 % de lantânio, por fotometria de chama e por absorção atómica. Noutras amostras das mesmas águas tinha sido previamente titulado o cálcio, por EDTA, com calcion e trietanolamina.

Foram também feitas determinações do mesmo elemento por fotometria de chama e por absorção atómica nas mesmas águas, sem qualquer tratamento. Os resultados

Quadro I

DOSAGEM DE CÁLCIO

(valores em p.p.m.)

Amostra n.º	Titulação por EDTA	Sem tratamento		Com 1 % La	
		F. C.	A. A.	F. C.	A. A.
561	43,8	18,0	34,0	45,0	44,0
584	14,6	4,0	6,7	13,0	12,5
599	79,8	31,7	33,0	82,0	83,5
604	48,9	16,5	—	46,0	49,0
605	70,1	36,5	58,0	72,0	71,0
606	64,5	35,0	36,8	64,0	65,2
621	28,4	13,5	—	28,7	31,2
622	11,6	1,2	5,5	11,2	11,6
639	2,8	—	—	2,2	2,7
647	1,2	—	—	1,2	1,5
648	1,2	—	—	1,9	1,5
652	16,4	3,0	6,3	15,0	15,6

destas determinações estão incluídos no quadro I, no qual se indicam nas colunas designadas por F.C. os resultados obtidos por fotometria de chama e nas designadas por A.A. os obtidos por absorção atômica.

Verificou-se que os valores obtidos para as concentrações de cálcio, por absorção atômica e por fotometria de chama, com adição de La, concordaram com os obtidos por titulação complexométrica. Por outro lado, os resultados obtidos para as soluções às quais não se adicionou lantânio são notavelmente inferiores, pondo-se,

Quadro II

CONCENTRAÇÕES DE HCO_3^- , SO_4^{2-} E Fe
NAS ÁGUAS DO QUADRO I

(valores em p.p.m.)

Amostra n.º	HCO_3^-	SO_4^{2-}	Fe
561	231,8	15,5	0,1
584	61,0	11,9	0,1
599	431,2	35,9	0,1
604	287,9	17,9	0,1
605	241,6	30,5	0,2
606	402,6	44,6	0,1
621	112,2	8,1	0,1
622	192,8	129,4	0,1
639	4,9	21,4	0,1
647	268,0	11,1	0,2
648	24,4	11,3	0,2
652	48,8	25,5	0,2

Quadro III

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO
DE HCO_3^- SOBRE O TEOR ENCONTRADO PARA Ca

(valores em p.p.m.)

Amostra n.º	HCO_3^- adicionado	Fotometria de chama		Absorção atômica	
		Sem La (a)	Com La	Sem La (a)	Com La
9	25	7,2	10,9	6,7	10,7
10	200	8,4	10,9	8,4	10,8
11	500	8,4	10,9	8,7	10,8
12	1500	9,5	11,9 (b)	8,5	10,8
13	2500	11,1	12,5 (b)	9,1	10,8

Amostras preparadas com adição de 10 p.p.m. de Ca a água de Luso (0,7 p.p.m. de Ca).

a) Estas amostras foram preparadas com adição de HCl em concentração igual à presente nas amostras contendo La.

b) Estes valores apresentam-se superiores ao teor real de Ca, devido à presença de elevadas concentrações de Na (provenientes de NaHCO_3). Vd. quadro VI.

portanto, o problema de saber quais as acções interferentes eliminadas por este elemento.

As águas utilizadas não contêm alumínio nem fosfato, em concentrações consideráveis, mas apresentam teores de bicarbonato, sulfato e ferro (vd. quadro II) suficientes para justificarem uma acção interferente. Sabendo que o lantânio elimina a interferência dos iões alumínio e fosfato, mas desconhecendo a sua acção sobre o bicarbonato, o sulfato e o ferro, dirigimos a nossa atenção sobre a acção das interferências provocadas por estes últimos.

Para esse efeito adicionaram-se quantidades conhecidas de cálcio (10 p.p.m. em todos os casos), bicarbonato, sulfato e ferro, a séries de tomas iguais de água do Luso, fazendo-se dosagens de cálcio na presença de 1 % de La

Quadro IV

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE SO_4^{2-}
SOBRE O TEOR ENCONTRADO PARA Ca

(valores em p.p.m.)

Amostra n.º	SO_4^{2-} adicionado	Fotometria de chama		Absorção atômica	
		Sem La	Com La	Sem La	Com La
4	192	6,3	10,6	7,2	10,5
5	192	5,2	9,7	6,4	10,6
6	48	5,2	10,0	6,0	10,7
7	96	5,2	10,0	5,4	10,6
8	192	4,2	10,0	5,1	10,7

Quadro V

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Fe
SOBRE O TEOR ENCONTRADO PARA Ca

(valores em p.p.m.)

Amostra n.º	Fe adicionado	Fotometria de chama		Absorção atômica	
		Sem La	Com La	Sem La	Com La
1	2	4,5	10,6	6,5	11,0
2	5	3,6	10,6	6,0	10,8
3	10	2,7	10,6	5,6	10,9

Amostras preparadas com adição de 10 p.p.m. de Ca a água de Luso (0,7 p.p.m. de Ca).

e na ausência deste elemento (vd. quadros III, IV e V).

Deve notar-se que no caso do bicarbonato, a partir de determinada concentração deste ião, se verificam interferências positivas, devido à presença de Na^+ , por as soluções terem sido preparadas com NaHCO_3 . Esta acção pode, porém, ser compensada, como se refere adiante para o caso de interferências provocadas por sódio e potássio.

Por último, estudámos o efeito dos iões sódio e potássio que, em concentrações muito elevadas (superiores a 10 vezes a de cálcio), interferem de forma positiva na dosagem do cálcio por fotometria de chama, quer em presença quer na ausência de lantânio (quadros VI e VII). Para compensar o efeito destas interferências é necessário incluir, nos padrões de cálcio, concentrações de sódio e potássio da mesma ordem de grandeza das existentes nas águas a analisar, sendo indiferente a presença ou ausência de La.

Quadro VI

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE Na
SOBRE O TEOR ENCONTRADO PARA Ca

(valores em p.p.m.)

Amostra n.º	Na adicionado	Fotometria de chama			Absorção atômica	
		Sem tratamento	Com La	Padrão (a) com Na	Sem La	Com La
14	100	10	11,2	10	11,0	12,7
15	500	11,4	12,2	10,4	13,9	10,1

Amostras preparadas com adição de 10 p.p.m. a água bidestilada.

a) Padrões de fotometria de chama preparados com concentrações de Na semelhantes às das amostras.

Quadro VII

INFLUÊNCIA DA CONCENTRAÇÃO DE K
SOBRE O TEOR ENCONTRADO PARA Ca

(valores em p.p.m.)

Amostra n.º	K adicionado	Fotometria de chama			Absorção atômica	
		Sem tratamento	Com La	Padrão (a) com K	Sem La	Com La
16	100	10,2	11,9	10	10,9	10,1
17	500	11,6	11,9	10	10,9	10,1

Amostras preparadas com adição de 10 p.p.m. de Ca a água bidestilada.

a) Padrões de fotometria de chama preparados com concentrações de K semelhantes às das amostras.

Em todas as águas naturais estudadas, as concentrações, tanto de sódio como de potássio, não atingem valores que provoquem as interferências apontadas, razão por que não foi necessário tomar precauções especiais para preparação dos padrões. Todos os valores obtidos para o cálcio, nestas condições, concordaram com os resultados de titulações efectuadas com EDTA.

6 — CONCLUSÕES

Os valores obtidos na dosagem do cálcio em águas naturais, por fotometria de chama, sem adição de libertador, são sempre inferiores aos reais, chegando a ser apenas de 1/10 do valor real (quadro I). Os valores obtidos por absorção atômica, em condições idênticas, também inferiores aos obtidos por titulação complexométrica, são por vezes superiores aos da fotometria de chama.

Há, portanto, uma forte depressão da emissão do cálcio que actua em sentido contrário à interferência positiva de sódio e potássio, praticamente sempre presentes.

A acção interferente negativa tem de atribuir-se à presença dos iões bicarbonato, sulfato e ferro, devendo predominar a do primeiro, se atendermos às elevadas concentrações de bicarbonato presentes nas amostras que analisámos.

Com efeito, a observação do quadro III mostra-nos que a acção interferente do HCO_3^- se faz sentir mesmo se à amostra for adicionada concentração relativamente elevada de HCl. Só a adição de La elimina a acção interferente deste anião.

Quanto ao sulfato, existindo nas águas ensaiadas em concentrações que vão de 8 a 130 p.p.m., tem de admitir-se, atendendo ao quadro IV, que pode deprimir a emissão de cálcio até cerca de 50 % na fotometria de chama. Na absorção atómica a sua interferência tem praticamente a mesma ordem de grandeza. O lantânio é aqui também, e como podia prever-se, um libertador plenamente eficiente.

Quanto ao ferro, embora se encontre nas águas estudadas em concentrações muito baixas, a sua acção provoca depressão na emissão do cálcio, tanto na fotometria de chama como na absorção atómica. Verificou-se que 1 p.p.m. de Fe é capaz de deprimir 55 % da referida emissão em fotometria de chama e cerca de 45 % em absorção atómica e que o valor da depressão aumenta, para as mesmas concentrações de cálcio, com a concentração de ferro, dentro dos limites ensaiados (quadro V).

O facto de não se manifestar acção depressora em presença de 1 % de lantânio vem confirmar que o ferro existente nas águas se comporta como anião, na chama. Em face dos resultados anteriores, é fácil compreender que as interferências apontadas, e que contam entre as mais importantes a prever na dosagem do cálcio nas águas, são eliminadas pela presença de lantânio, em meio ácido.

Restava apenas verificar se a acção do sódio e potássio, que parecia não existir, pela concordância dos resultados das dosagens do cálcio em presença de lantânio, com os valores obtidos por titulação com EDTA, também tinha sido eliminada pela presença do elemento libertador. Os resultados dos quadros VI e VII mostram que existe na fotometria de chama, bem como na absorção atómica, uma interferência positiva do sódio e do potássio, mesmo em presença de lantânio, que não excede o equivalente a 3 p.p.m., para 500 p.p.m. de Na. Nas águas com moderada concentração em elementos alcalinos não será necessário ter em conta esta acção. Quando a dosagem se efectuar em águas ricas em sódio e potássio, será, porém, necessário incluir estes elementos nos padrões.

Quanto aos valores encontrados na dosagem do cálcio nas águas, em presença de 1 % do lantânio e 5 % de HCl, a concordância dos resultados obtidos, tanto por fotometria de chama como por absorção atómica, com os da titulação com EDTA foi sempre excelente, sendo o método muito rápido e não requerendo qualquer manipulação, além da adição de solução de cloreto de lantânio.

Parece-nos, contudo, preferível efectuar a dosagem por fotometria de chama, por ter limites de detenção mais concordantes com os valores das concentrações de cálcio normalmente encontradas nas águas.

AGRADECIMENTOS

Os ensaios efectuados por absorção atómica foram realizados no laboratório da Direcção-Geral de Combustíveis. Ao Ex.^{mo} Sr. Director-Geral de Combustíveis, Eng.^o Francisco Gonçalves Cavaleiro de Ferreira, e ao director do laboratório, Sr. Eng.^o Arnaldo de Jesus Terrivel, assim como ao Sr. Eng.^o Manuel Duque de Morais, agradecemos toda a colaboração prestada.

BIBLIOGRAFIA

1. Yofè, J. e Finkelstein, K., *Anal. Chim. Acta*, **19**, 166 (1958).
2. Dinnin, J., *Anal. Chem.*, **32**, 1475 (1960).
3. Alkemade, C. T. J. e Voorhuis, M. H., *Z. Anal. Chem.*, **163**, 91 (1958).
4. Poluektov, N. S. e Nikonova, N. P., *Zh. Analit. Khim.*, **13**, 6234 (1958).
5. Vajmstein, E. E. e Lebedev, V. I., *Chim. Anal.* **43**, B98 (1961).
6. Williams, C. H., *Anal. Chim. Acta*, **22**, 163 (1960).
7. David, D. J., *Analyst*, **84**, 536 (1959).
8. David, D. J., *Analyst*, **85**, 495 (1960).
9. West, P. W., Folse, P. e Montgomery, D., *Anal. Chem.*, **22**, 667 (1950).
10. Adams, F. e Rouse, R. D., *Soil Science*, **83**, 305 (1957).
11. Chow, J. T. e Thompson, T. G., *Anal. Chem.*, **27**, 911 (1955).
12. Rains, T. C., Zittel, H. E. e Ferguson, M., *Talanta*, **10**, 367 (1963).
13. Heeney, H. B. e Willson, A. F., *Analyst*, **87**, 49 (1962).
14. Silva, A. Tavares Da, *Rev. Port. Quím.*, **5**, 20 (1963).

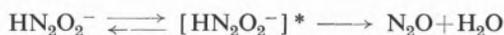
ABSTRACT

The use of releasing agents in the flame photometric and atomic absorption determination of calcium has been studied. Among the reagents tested, lanthanum chloride was found satisfactorily effective in suppressing the interferences of aluminium, phosphate, bicarbonate, sulfate, iron, sodium and potassium.



O ácido hiponitroso é um composto sobre cujo comportamento se encontram na literatura opiniões diversas, visto que muitas das suas propriedades são ainda mal conhecidas, provavelmente devido à sua instabilidade. Mesmo sobre essa instabilidade as opiniões divergem: enquanto que para alguns autores o composto começa a decompor-se imediatamente após a sua preparação (1), (2), (3), outros sugerem que essa decomposição só começa a dar-se algumas horas depois (4), podendo ser explicada como consequência de fenómenos de autocatálise (5).

Os produtos da decomposição do ácido hiponitroso não estão ainda perfeitamente estabelecidos, mas é geralmente aceite que o mais abundante é o óxido de diazoto, não sendo de excluir a hipótese de formação de outros compostos intermediários, ou que se formem em pequenas quantidades (8), (9). Quanto ao mecanismo da reacção de decomposição, segundo M. N. HUGHES e G. STEDMAN (6), deve ser interpretado como uma heterólise do ião hiponitrito, de acordo com o esquema:



Há já publicados alguns trabalhos sobre a cinética da decomposição deste ácido (3), (5), (6), em que as condições de estudo diferem de autor para autor, não sendo os resultados inteiramente concordantes. O facto de as técnicas utilizadas em cada caso serem diferentes, não parece razão suficiente para justificar as diferenças observadas. Alguns dos valores encontrados na literatura estão reunidos na tabela I.

Qualquer dos trabalhos realizados foi feito em meio tamponado, ácido ou alcalino. O estudo mais completo da cinética da decomposição deve-se a HUGHES e STEDMAN (6), que fizeram um estudo detalhado a 25°C e 45°C para numerosos valores de pH, e apresentam também alguns resultados para outras temperaturas. Àquelas duas temperaturas as conclusões são análogas: a constante de velocidade varia com valores crescentes de pH segundo uma curva que apresenta um máximo que se situa entre pH = 8 e pH = 9, como se mostra na fig. 1. O facto de esse máximo se localizar numa zona de pequenas variações, sugere que o meio neutro deve constituir condição excelente do estudo da decomposição do ácido hiponitroso.

No presente trabalho apresentam-se os resultados dum estudo da cinética da decomposição do ácido hiponitroso.

CINÉTICA DA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO HIPONITROSO

MARIA ALZIRA ALMOSTER FERREIRA

Laboratório de Química
Faculdade de Ciências de Lisboa

Estuda-se a cinética da decomposição do ácido hiponitroso em solução não tamponada, utilizando duas técnicas diferentes, uma das quais, baseada num processo de diluição isotópica, não foi usada anteriormente. Os resultados indicam que a reacção é de primeira ordem, e os valores obtidos para a constante de velocidade são comparados com outros já publicados.

Tabela I

ALGUNS DOS VALORES ENCONTRADOS NA LITERATURA PARA A CONSTANTE DE VELOCIDADE DA REACÇÃO DE DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO HIPO-NITROSO

t (°C)	pH	k (seg ⁻¹)	Autor	
15	6,98	$0,66 \times 10^{-4}$	M. N. HUGHES e STEDMAN (6)	
	8,50	$1,74 \times 10^{-4}$		
	25	5,90		$0,45 \times 10^{-4}$
25	6,64	$1,15 \times 10^{-4}$		
	8,40	$6,46 \times 10^{-4}$		
	35	6,98		$11,7 \times 10^{-4}$
35	8,50	$23,5 \times 10^{-4}$		
	45	5,90		$9,54 \times 10^{-4}$
20	4,36	$0,64 \times 10^{-6}$		M. PIPINIS (5)
	5,28	$0,54 \times 10^{-5}$		
	5,91	$0,20 \times 10^{-4}$		
25	> 12	$1,00 \times 10^{-6}$	ABEL e PROISL (3)	
50	> 12	$0,66 \times 10^{-4}$		

nitroso em meio não tamponado. Além de valores calculados por meio de medidas manométricas, apresentam-se outros que foram obtidos seguindo uma técnica diferente das que têm sido utilizadas para estudar a cinética da decomposição deste ácido. Esse processo baseia-se na medida da abundância isotópica de ^{15}N no óxido de diazoto existente em amostras de produtos gasosos, recolhidas durante o decurso da reacção. A possibilidade de se fazer este tipo de medidas resultou de se ter preparado previamente óxido de diazoto enriquecido em ^{15}N , ou seja, $^{15}\text{N NO}$ (8).

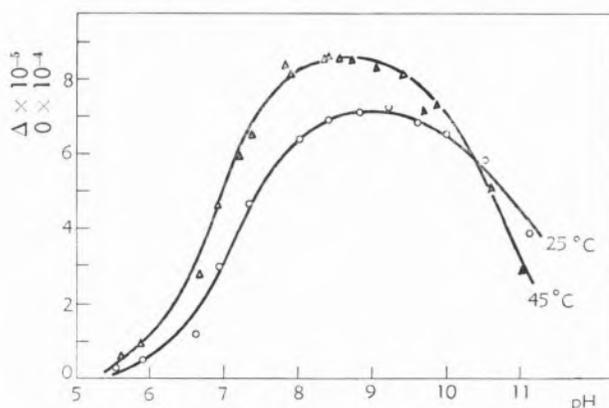


Fig. 1 — Variação da constante de velocidade com o pH, a 25°C e 45°C. Resultados de HUGHES e STEDMAN em J. Chem. Soc., 1239 (1963).

Este composto, em contacto com os produtos da decomposição do ácido hiponitroso e misturando-se com eles, foi sendo diluído pelo óxido de diazoto proveniente da decomposição, cuja formação pode assim ser apreciada pela variação da abundância de ^{15}N em amostras recolhidas sucessivamente.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Para seguir o curso de reacção de decomposição do ácido hiponitroso, usamos um dispositivo descrito num trabalho anterior (7), em que foi possível preparar o composto e recolher os produtos da sua decomposição de modo a não haver perdas dos mesmos.

Preparou-se o ácido hiponitroso fazendo reagir hiponitrito de prata com uma solução diluída de ácido clorídrico, em quantidades estequiométricas. Escolhendo este processo de preparação, criaram-se condições experimentais que não foram afectar o pH do meio, visto que o cloretião foi precipitado sob a forma de cloreto de prata.

Depois dos recipientes contendo o hiponitrito de prata e a solução de ácido clorídrico se encontrarem na respectiva posição no dispositivo de preparação do ácido hiponitroso, a solução foi congelada com uma mistura de azoto líquido e anidrido carbónico sólido, e todo o sistema foi ligado a uma linha de vácuo de modo a provocar uma rarefacção elevada dentro da câmara de reacção. Seguidamente, e antes de proceder à preparação do composto, foi introduzida na câmara de reacção uma certa quantidade de óxido de diazoto (^{15}N). No momento em que ao hiponitrito de prata se juntou a solução de ácido clorídrico, de novo à temperatura ambiente após a sua descongelação, começou a contar-se o tempo.

A intervalos de tempo conhecidos foram recolhidas amostras da mistura gasosa constituída pelo óxido de diazoto enriquecido em ^{15}N e os produtos da reacção, que foram transferidas para ampolas que se fecharam à chama (7), e mais tarde analisadas num espectrómetro de massa. A abundância isotópica de ^{15}N no óxido de diazoto em cada amostra recolhida foi calculada por meio do respectivo espectro de massa, a partir da razão das alturas dos picos correspondentes a $m/e = 44$ e $m/e = 45$, devidos, respectivamente, aos iões N_2O^+ e $^{15}\text{N NO}^+$.

No momento da recolha de cada amostra e imediatamente depois, eram feitas leituras no manómetro adaptado à câmara de reacção, a fim de se poder calcular a pressão dentro do sistema antes e depois de se ter retirado cada uma das amostras, bem como o volume destas. O aumento de pressão resultante da formação de produtos gasosos era facilmente apreciado pela variação manométrica, dadas as condições de grande rarefacção do sistema. Durante toda a reacção o volume total do sistema manteve-se, praticamente, constante, visto que a quantidade de produtos gasosos formados por decomposição do ácido hiponitroso entre dois instantes considerados foi sempre muito pequena, e a diferença de volume daí resultante para o sistema era desprezável quando comparada com o volume total. Acresce ainda que pelo facto de se estarem a recolher pequenas quantidades da mistura gasosa

Tabela II

RESULTADOS RELATIVOS A MEDIDAS MANOMÉTRICAS

Ensaio 1.1			Ensaio 1.2			Ensaio 1.3		
tempo (min)	Δh (cm)	$p_{\infty} \cdot Pt$ (cm Hg)	tempo (min)	Δh (cm)	$p_{\infty} \cdot Pt$ (cm Hg)	tempo (min)	Δh (cm)	$p_{\infty} \cdot Pt$ (cm Hg)
0	0	14,0	0	0	14,8	0	0	9,9
25,0	4,9	9,1	18,0	5,1	9,7	15,0	1,2	8,7
50,0	1,5	7,6	33,0	0,8	8,9	34,0	1,4	7,3
69,0	0,9	6,7	48,0	1,1	7,8	59,0	1,6	5,7
100,0	1,0	5,7	63,0	0,7	7,1	79,0	0,8	4,9
313,0	2,0	3,7	93,0	1,0	6,1	109,0	0,7	4,2
∞	3,7	0	138,0	1,2	4,9	174,0	0,8	3,4
			∞	4,9	0	∞	3,4	0

para medir a abundância de ^{15}N , o nível de mercúrio do manómetro variou sempre à volta duma zona muito limitada.

Considerou-se a reacção completa quando deixou de se notar depressão no manómetro. As determinações correspondentes a um tempo infinito, isto é, para as quais a reacção de decomposição se considerou completa, foram feitas cerca de oito dias depois do início da reacção.

Todas as experiências foram realizadas à temperatura ambiente, que se manteve, em média, constante e cerca de 20°C.

As soluções preparadas nas condições mencionadas cuja decomposição foi estudada, tinham uma concentração de 0,049 mole/dm³ e um pH de cerca de 4,4 (valor calculado).

Tabela III

RESULTADOS DAS MEDIDAS DE ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA DE ^{15}N

Ensaio 2.1			Ensaio 2.2		
tempo (min)	R (44/45)	Abundância isotópica de ^{15}N %	tempo (min)	R (44/45)	Abundância isotópica de ^{15}N %
0	2,10	19,2	0	2,21	19,9
25,0	2,71	15,5	18,0	2,97	14,4
50,0	3,22	13,4	33,0	3,75	11,8
69,0	3,04	14,1	48,0	3,79	11,7
100,0	4,32	10,5	63,0	3,93	11,2
∞	5,69	7,3	93,0	4,10	10,9
			138,0	3,52	12,4
			∞	4,23	10,6

3 — RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. — MEDIDAS MANOMÉTRICAS

Os resultados obtidos encontram-se reunidos na tabela II. Para cada ensaio estão registadas as depressões manométricas Δh observadas em cada intervalo de tempo considerado e as diferenças de pressão $p_{\infty} - p_t$, isto é, as diferenças entre a pressão final e a pressão em cada instante, dentro da câmara de reacção.

3.2. — MEDIDAS DA ABUNDÂNCIA ISOTÓPICA DE ^{15}N

Na tabela III apresentam-se os resultados obtidos por meio dos espectros de massa das amostras analisadas. Encontram-se registadas as razões das alturas dos picos 44 e 45 e a abundância de ^{15}N em N_2O , em cada amostra.

Traçando os gráficos de $\log C_t$ em função de t , em que C_t é proporcional à concentração em ácido hiponitroso em cada instante t , obtêm-se as rectas representadas

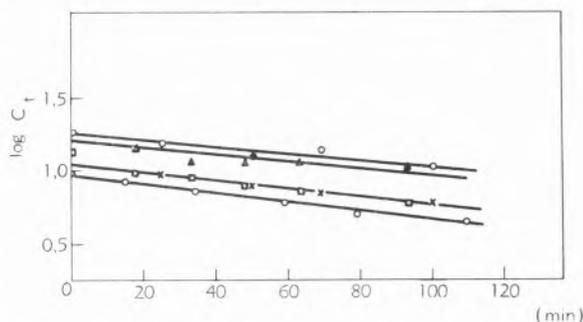


Fig. 2 — Gráfico da variação do log da concentração com o tempo

na fig. 2. Os resultados ajustam-se a uma cinética de 1.^a ordem, cuja lei é

$$k = \frac{1}{t} \ln \frac{C_0}{C_t}$$

Pelo método dos mínimos quadrados calculou-se o coeficiente angular de cada recta, a partir do qual se calculou a constante de velocidade da reacção, para cada ensaio efectuado. Os valores encontrados estão reunidos na tabela IV.

Tabela IV

CONSTANTES DE VELOCIDADE DA DECOMPOSIÇÃO DO ÁCIDO HIPONITROSO EM MEIO NÃO TAMPONADO

Experiência	k (seg ⁻¹)
1.1	0,88 × 10 ⁻⁴
1.2	0,96 × 10 ⁻⁴
1.3	1,00 × 10 ⁻⁴
2.1	0,99 × 10 ⁻⁴
2.2	0,96 × 10 ⁻⁴

Os resultados apresentados mostram que, nas condições em que trabalhamos, as soluções de ácido hiponitroso são instáveis e a sua decomposição começa imediatamente após a sua preparação, visto que, tendo havido o cuidado de provocar uma rarefacção elevada dentro do sistema antes de preparar o composto, logo após a sua preparação se notou uma depressão progressiva no manómetro, o que só podia ser devido a produtos gasosos formados na decomposição do composto preparado.

Ao contrário do que tem sido feito, no presente trabalho não foi fixado o pH do meio. A decomposição do ácido hiponitroso foi estudada em condições muito próximas daquelas em que as soluções do composto devem existir habitualmente, e independentemente de qualquer influência do pH do meio, além daquela que é inerente à própria solução.

Os resultados apresentados na tabela IV são francamente concordantes com os de HUGHES e STEDMAN para valores de pH próximos de 7 e temperaturas entre 15°C e 25°C. Esta concordância parece ser tanto mais de relevar quanto as técnicas que utilizamos para estabelecer a constante de velocidade da reacção de decomposição do ácido hiponitroso são diferentes daquelas que foram utilizadas por aqueles autores.

BIBLIOGRAFIA

1. Mellor, J. W., «Modern Inorganic Chemistry», Longmans, London, 1930, p. 627.
2. Pascal, P., «Nouveau Traité de Chimie Minérale», vol. 10, Masson et Cie., Paris, 1956, p. 583.
3. Abel, E., Orlicek, A. e Proisl, J., *Monatsh.*, 72, 1 (1938).
4. Audrieth, L. F., *J. Phys. Chem.*, 34, 538 (1930).
5. Polydoropoulos, C. N. e Pipinis, M., *Z. Physik. Chem.*, 40, 5 (1964).
6. Hughes, M. N. e Stedman, G., *J. Chem. Soc.*, 1239 (1963).
7. Almoster, M. A. B., «Tese de Doutoramento», Univ. Porto, 1956.
8. Friedman, L. e Bigeleisen, J., *J. Chem. Phys.*, 18, 1325 (1950).

ABSTRACT

The kinetics of the decomposition of unbuffered solutions of hyponitrous acid has been studied using two different techniques, one of which, based on an isotopic dilution method, was not used before. The results show that the rate is of first order, and the rate constant is calculated and compared with published data.



Por conveniência de paginação, este trabalho não vai publicado integralmente, tendo sido iniciado no número anterior da *Revista Portuguesa de Química*.

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

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

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

Na segunda parte deste trabalho discute-se a aplicação da equação de HAMMETT generalizada às reacções de complexação. Para complexos ML_p , esta equação toma a forma $S_f = p\rho'\sigma'$, sendo S_f função das constantes de estabilidade das espécies HL e ML_p , que se designa por «factor de estabilização». Apresentam-se 16 exemplos para os quais existem dados na literatura, verificando-se em todos os casos uma excelente correlação linear entre S_f e σ . Estas correlações dão informações de interesse sobre os factores que influenciam as reacções consideradas; assim, valores de $\rho' > 0$ indicam que a reacção $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + pH$ é favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional e $\rho' < 0$, qua a reacção é favorecida pelo aumento dessa densidade de carga. Se $\rho' > \rho$, em que ρ é o parâmetro da correlação $\Delta_R \log K_{HL} = \rho\sigma$, o complexo ML_p é estabilizado por ligações π metal-ligando; quando $\rho' \leq \rho$ nada se pode concluir sobre a presença ou ausência destas ligações. A equação $S_f = p\rho'\sigma'$ oferece vantagens em relação à equação tradicional $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$, sobretudo quando a ocorrência de ligações π metal-ligando tende a dar valores pequenos para a.

CAPÍTULO V

APLICAÇÃO DA EQUAÇÃO DE HAMMETT ÀS REACÇÕES DE COMPLEXAÇÃO

5.1 — INTRODUÇÃO

Como vimos no capítulo anterior, a equação de HAMMETT é um caso particular da expressão mais geral das correlações termodinâmicas de energia livre; assim mesmo, existe um grande número de reacções para as quais ela se verifica e já em 1953 JAFFÉ apontava 3180 exemplos em que o desvio-padrão médio dos valores de $\log (K/K_0)$ era apenas $\pm 0,06$ (58).

É pois, de certo modo, surpreendente o facto de que até há relativamente pouco tempo não houvesse sido feita qualquer tentativa para aplicar esta equação, ou qualquer das suas versões modificadas, às reacções de complexação, tanto mais que muitos reagentes de interesse nestas participam também noutras reacções que a obedecem com toda a propriedade.

É certo que, no domínio das reacções de complexação, se tornou corrente a verificação empírica de correlações entre as constantes de estabilidade dos complexos e as constantes de ionização dos ligandos, quando estes são ácidos. Estas correlações são, em geral, expressas pela equação

$$\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b \quad V.1$$

que foi utilizada pela primeira vez por BJERRUM (66) e depois deduzida com base em argumentos essencialmente termodinâmicos por DUNCAN (67) e por IRVING e H. ROSSOTTI (68). Estes últimos autores discutiram também as condições em que estas correlações e outras similares são possíveis, atribuindo os desvios mais pronunciados a efeitos de impedimento estereoquímico.

WILLIAMS e col. (69) consideraram, porém, esta atitude como excessivamente simplista, argumentando que uma equação do tipo V.1 não deve ser de aplicação universal, pois obriga a que as energias livres molares parciais das espécies ML e HL, isto é, \overline{G}_{ML}^0 e \overline{G}_{HL}^0 , sejam funções análogas das variáveis fundamentais do ligando L.

Esta condição nem sempre é obedecida e certamente não o será se a natureza da ligação química entre o metal e o ligando for diferente da natureza da ligação protão-ligando; assim acontece quando existem ligações π no complexo ML, uma vez que essas ligações não podem existir nas espécies HL. Posto o problema nestes termos, não é de surpreender que as excepções

e irregularidades verificadas nas tentativas de correlação entre valores de $\log K_{ML}$, e de $\log K_{HL}$, sejam normalmente atribuídas a efeitos estereoquímicos ou à formação daquelas ligações (24), embora outros efeitos particulares, em especial variações de solvatação das diversas espécies, sejam teoricamente de admitir e certamente mais importantes em muitos casos.

É compreensível o interesse que equações do tipo V.1 despertam nos químicos teóricos e nos experimentalistas, sobretudo nos que se dedicam aos problemas da química analítica; na verdade, a existência de uma correlação deste género não só contribui bastante para uma melhor estruturação das teorias sobre a formação de complexos em solução, como permite prever quantitativamente constantes de estabilidade desconhecidas e seleccionar complexantes mais adequados para efectuar determinadas reacções.

No entanto, apesar da semelhança formal entre a equação V.1 e as expressões que serviram de base à

A verificar-se esta hipótese, tornar-se-ia possível interpretar o mecanismo destas reacções e a sua natureza à luz dos conceitos aplicados com tanto sucesso no campo das reacções orgânicas, o que, além de constituir uma generalização importante daqueles conceitos, abriria também novos horizontes para as previsões quantitativas, cujo interesse já salientámos.

O primeiro passo neste sentido foi dado por nós, em colaboração com H. IRVING, num trabalho publicado em 1962 (70). Neste trabalho introduzimos empiricamente um parâmetro que designámos por S_f (*Stabilisation factor*), função das constantes de estabilidade das espécies ML e HL (v. p. 26), que verificámos variar linearmente com o parâmetro σ de HAMMETT numa série de complexos do ião Ag^+ com piridinas substituídas.

Deve, no entanto, dizer-se que outros autores haviam já tentado relacionar constantes de estabilidade de complexos ML com este parâmetro, nomeadamente JOY e

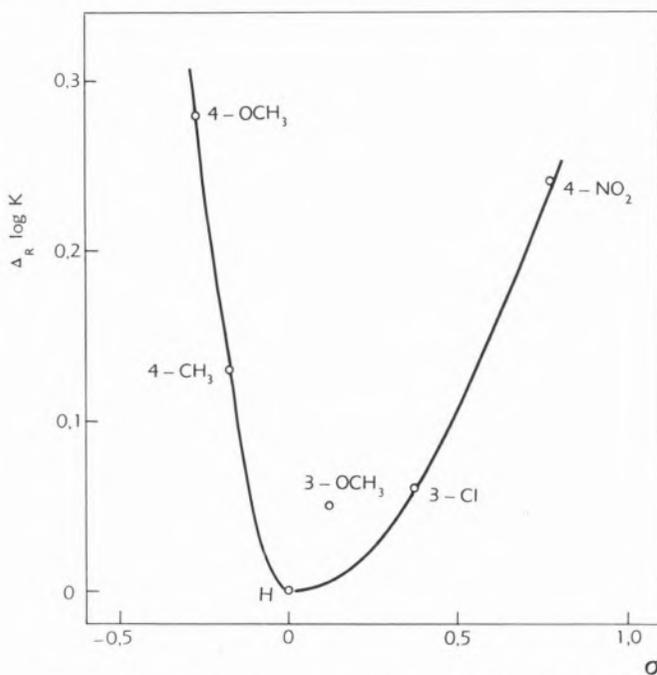


Fig. 5 — Correlação entre constantes de estabilidade relativas de complexos de platina (II) com estirenos substituídos e o parâmetro σ de HAMMETT.

dedução da equação de HAMMETT, os investigadores ligados à química dos compostos de coordenação não se aperceberam bem de que essa semelhança devia reflectir uma certa unidade de comportamento, sendo pois de esperar que a equação de HAMMETT fosse igualmente aplicável ao caso das reacções de complexação.

ORCHIN, num artigo sobre complexos da platina (II) com derivados do estireno (52), do qual só recentemente tomámos conhecimento. Neste trabalho, porém, os autores obtiveram uma relação não linear de $\log K_{ML}$ com σ (fig. 5), levando-os à conclusão de que a equação de HAMMETT não era obedecida.

À luz da teoria exposta no capítulo anterior, é fácil interpretar o resultado obtido; na reacção em causa, os substituintes no núcleo aromático devem afectar em sentido contrário dois mecanismos reaccionais simultâneos e independentes, levando a uma correlação do tipo que exemplificámos antes (fig. 3a). Um destes mecanismos será a formação de uma ligação σ entre o orbital ligante do enlace etilénico na cadeia lateral do estireno (que admitiremos localizado) e um orbital híbrido dsp_2 do ião platina (II); o outro será, provavelmente, a formação de uma ligação π dativa entre um orbital d deste ião e o orbital π^* antiligante do referido enlace etilénico.

De qualquer modo e apesar do insucesso da correlação, as conclusões de JOY e ORCHIN são essencialmente correctas e, aliás, no seu trabalho não estava em causa a aplicação da equação de HAMMETT às reacções de complexação; pretendia-se apenas relacionar as constantes de estabilidade dos complexos referidos com uma grandeza que medisse o efeito dos substituintes sobre a densidade de carga no centro reaccional. Esse é, realmente, o significado do parâmetro σ e, em vista do resultado obtido, seria, de facto, lógico concluir pela impossibilidade de correlações lineares entre constantes de estabilidade e este parâmetro, opinião mais tarde perfilhada por outros autores (71) e que, praticamente, se generalizou.

Os nossos trabalhos vieram demonstrar, no entanto, que tais correlações lineares são possíveis, desde que se utilize uma expressão adequada ao caso particular das reacções de complexação (28, 70, 72). Desenvolveremos a seguir este ponto de vista, apresentando a dedução desta expressão e diversos exemplos aos quais ela se aplica perfeitamente; conforme veremos, as correlações estabelecidas são gerais para reacções do tipo



em que L é um ligando contendo um núcleo aromático substituído; nada obsta, porém, a que se considerem séries de ligandos alifáticos, desde que se utilizem os valores de σ^* adequados a esse caso.

5.2 — DEDUÇÃO DAS EQUAÇÕES

As equações aplicáveis no caso das reacções de complexação foram por nós deduzidas empiricamente (28,70); apresentamos aqui a sua dedução em bases termodinâmicas (72) e verificaremos que se obtém

um resultado idêntico directamente a partir das expressões gerais para as correlações de energia livre deduzidas no capítulo III.

Consideremos duas séries de reacções A e B em que os reagentes diferem entre si pela natureza e posição de um grupo substituinte, mantendo-se as restrições enunciadas no capítulo anterior no que respeita a efeitos de conjugação directa entre substituintes e centro reaccional, a impedimentos estereoquímicos e a variações anormais de solvatação.

Em geral, as variações de energia livre padrão nas reacções são função de diversas variáveis x_1, x_2, \dots, x_n , o que se pode exprimir pela expressão

$$d \Delta G^\circ = \sum \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x_i} \right)_T dx \quad V.2$$

No caso particular acima indicado, os mecanismos de todas as reacções, em cada série, são fundamentalmente os mesmos e estas variações podem considerar-se função de uma única variável — x — que numa teoria electrostática da reactividade pode identificar-se com a densidade de carga no centro reaccional (54).

Nestas condições podemos escrever

$$d \Delta G^\circ = \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T dx \quad V.3$$

desde que se mantenham fixas, além da temperatura, todas as outras variáveis extrínsecas, isto é, pressão, força iónica e meio de reacção.

Supondo que $\left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T$ é constante no intervalo de variação de x , o que está dentro das hipóteses iniciais, podemos integrar V.3, obtendo

$$\Delta G_i^\circ - \Delta G_o^\circ = \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T (x_i - x_o) \quad V.4$$

E, como $\Delta G^\circ = -RT \ln K$, virá

$$RT (\ln K_i - \ln K_o) = \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T (x_o - x_i) \quad V.5$$

ou

$$RT \ln \frac{K_i}{K_o} = g_x (x_o - x_i) \quad V.6$$

onde

$$g_x \equiv \left(\frac{\partial \Delta G^\circ}{\partial x} \right)_T \quad \text{V.7}$$

Aplicando a equação 4.6 às séries de reacções A e B, virá:

$$\begin{aligned} RT \ln \frac{K_i^A}{K_o^A} &= g_x^A (x_o - x_i)^A \\ RT \ln \frac{K_i^B}{K_o^B} &= g_x^B (x_o - x_i)^B \end{aligned} \quad \text{V.8}$$

Dividindo estas equações membro a membro, obtém-se, após algumas transformações simples,

$$\log \frac{K_i^B}{K_o^B} = \frac{g_x^B}{g_x^A} \cdot \frac{(x_i - x_o)^B}{(x_i - x_o)^A} \log \frac{K_i^A}{K_o^A} \quad \text{V.9}$$

Se as reacções A e B forem da mesma espécie, como é o caso das reacções de complexão de iões metálicos e de «complexação» de protões envolvendo os mesmos

ligandos, a fracção $\frac{(x_i - x_o)^B}{(x_i - x_o)^A}$ é unitária (54). Pela mesma razão, poderemos, em princípio, admitir que $\frac{g_x^B}{g_x^A}$ será constante, embora, em geral, diferente da unidade.

Representando este quociente por J_x^{AB} , parâmetro que medirá a influência relativa da densidade de carga x nas variações de energia livre de GIBBS nas séries de reacções A e B, será

$$\log \frac{K_i^B}{K_o^B} = J_x^{AB} \log \frac{K_i^A}{K_o^A} \quad \text{V.10}$$

Esta expressão relaciona as constantes de equilíbrio das séries de reacções A e B, podendo tomar a forma de uma equação a dois parâmetros se tomarmos uma das séries para referência, por exemplo a série A. Sendo assim, poderemos fazer

$$\log \frac{K_i^A}{K_o^A} \equiv X_i \quad \text{V.11}$$

e virá

$$\log \frac{K_i^B}{K_o^B} = J_x^{AB} \cdot X_i$$

Ou:

$$\Delta_R \log K^B = J_x^{AB} \cdot X \quad \text{V.12}$$

Designemos agora por A a série de reacções de formação das espécies HL, ácidos conjugados dos ligandos L, isto é



omitindo cargas e solventes por uma questão de simplicidade.

Se os ácidos HL não forem fortes, as reacções de complexação do metal M tomam a forma



que designaremos por B. Tanto na série de reacções A como na série B os vários ligandos diferem apenas pela natureza e posição de um substituinte num núcleo aromático, embora em princípio nada obste a que se possam também considerar compostos alifáticos.

As constantes de equilíbrio para as reacções da série B serão dadas por

$$K^B = \frac{[ML][H]}{[M][HL]} = \frac{[ML][H][L]}{[M][HL][L]} = \frac{K_{ML}}{K_{HL}} \quad \text{V.13}$$

sendo K_{ML} , a constante de estabilidade do complexo ML e K_{HL} , a constante de formação da espécie HL, definidas pelas expressões

$$K_{ML} = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad \text{e} \quad K_{HL} = \frac{[HL]}{[H][L]} \quad \text{V.14}$$

Nestas condições, o primeiro membro da expressão V.12 pode desenvolver-se do seguinte modo

$$\Delta_R \log K^B = \log K^B - \log K_o^B = \lg \frac{K_{ML}}{K_{HL}} - \log \frac{K_{ML_o}}{K_{HL_o}}$$

ou, o que é o mesmo,

$$\Delta_R \log K^B = \Delta_R \log K_{ML} - \Delta_R \log K_{HL} \quad V.15$$

O valor de $\Delta_R \log K^B$ é assim proporcional à diferença de variações de energia livre nas reacções



quando se modifica o substituinte no ligando L; mede, portanto, a estabilização da espécie ML relativamente à espécie HL, pelo que o designaremos por S_f , factor de estabilização.

Por outro lado, X é igual ao logaritmo do quociente das constantes de formação das espécies HL e HL_o , sendo L_o o ligando não substituído; como as reacções de ionização dos ácidos conjugados destes ligandos seguem, em geral, a equação de HAMMETT, será $X = \rho \sigma'$ e pode escrever-se

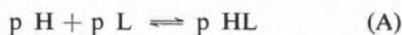
$$S_f = J_x^{AB} \cdot \rho \sigma' \quad V.16$$

Definindo ρ' tal que $\rho' = J_x^{AB} \cdot \rho$, será simplesmente

$$S_f = \rho' \sigma' \quad V.17$$

que é a nossa equação original e que evidencia a existência de uma relação linear entre S_f e o parâmetro σ' dos substituintes.

O que se disse para o caso de complexos ML, isto é, do tipo 1:1, pode dizer-se para complexos ML_p ; as séries de reacções a considerar são



Nestas condições

$$K^B = \log \frac{\beta_p^{ML_p}}{(K_{HL})^p} \quad V.18$$

e, portanto,

$$\Delta_R \log K^B = \log \frac{\beta_p^{ML_p}}{(K_{HL})^p} - \log \frac{\beta_p^{ML_o}}{(K_{HL_o})^p} \quad V.19$$

Ordenando de modo diferente, ficará

$$\Delta_R \log K^B = \Delta_R \log \beta_p^{ML_p} - p \Delta_R \log K_{HL} \quad V.20$$

Do mesmo modo que anteriormente, será

$$S_f = J_x^{AB} \cdot p \rho \sigma' \quad V.21$$

ou, finalmente,

$$S_f = p \cdot \rho' \sigma' \quad V.22$$

Esta é, portanto, a equação geral válida para reacções de complexação de metais com ligandos derivados de ácidos fracos, segundo o esquema



e que foi estabelecida admitindo a ausência de efeitos conjugativos directos entre os substituintes e o centro reaccional, a ausência de efeitos estereoquímicos e a regularidade das interacções dos reagentes com o solvente. Se a primeira destas condições não for obedecida, é ainda muitas vezes possível utilizar expressões análogas, desde que se use um parâmetro σ' conveniente, tal como vimos no capítulo anterior, mas, de um modo geral, a não obediência à segunda e terceira condições implica a impossibilidade da correlação entre S_f e σ' .

A interpretação destas correlações é feita em termos do sinal e valor de ρ' e depende do significado do próprio parâmetro σ' . Assim, uma vez que valores de σ' positivos correspondem a substituintes com tendência para atrair electrões, pode concluir-se que se $\rho' < 0$, a série de reacções B será favorecida por substituintes $-I$, isto é, por substituintes electroattractores; se $\rho' > 0$, a série de reacções B será favorecida por substituintes $+I$, isto é, por substituintes electrorepulsivos. Deve, no entanto, recordar-se que não é possível identificar rigorosamente os valores de σ' com o efeito indutivo dos substituintes e que há que tomar em conta os efeitos de ressonância implícitos na definição daquele parâmetro.

Veremos na alínea seguinte diversos exemplos de aplicação da equação V.22, que permitem verificar em que medida estas correlações podem contribuir para o esclarecimento da natureza da ligação química entre ligand-

dos e metais envolvidos em reacções do tipo geral designado por B; antes, porém, notemos ainda que esta equação se pode derivar directamente a partir das expressões gerais obtidas no capítulo III deste trabalho, o que não é de estranhar, pois o processo de dedução é, de facto, equivalente. Compare-se, por exemplo, a equação III.13 (p. 43), com a equação V.10 (p. 92); dado que nesta última não se introduziram quaisquer hipóteses sobre a natureza das reacções às quais ela se aplica, infere-se imediatamente que deverá ser

$$\rho = J_x^{AB} \quad V.23$$

Na realidade, o mecanismo a que se referem os termos de interacção I° (capítulo III, p. 42) pode identificar-se, sem prejuízo de generalidade, com a variação da densidade de carga no centro reaccional devida ao efeito polar dos substituintes; por outro lado, a variável x considerada na equação V.3 não necessita ser especificada e para que a correspondência entre as duas deduções seja completa apenas é necessário que em qualquer dos casos sejam obedecidas as condições restritivas impostas.

5.3 — APLICAÇÃO DAS EQUAÇÕES DEDUZIDAS A CASOS PRÁTICOS

Para verificar a generalidade da equação $S_f = \rho \rho' \sigma'$, deduzida na alínea anterior, consideraremos diversos exemplos de reacções de complexação referidos na literatura, em que se utilizaram séries de ligandos diferindo entre si pelo tipo e posição de um substituinte. Quase todos esses exemplos são de reacções com piridinas substituídas, citando-se, no entanto, casos em que intervêm anilinas, ácidos benzóicos e fenóis, bem como alguns ligandos especiais sintetizados recentemente.

Limitar-nos-emos em cada caso a breves apontamentos sobre o significado das correlações obtidas e também sobre as características individuais das reacções estudadas, embora este aspecto esteja um pouco fora do âmbito desta Dissertação. De facto, além da verificação das equações a que chegámos anteriormente, interessamos salientar em que medida os resultados obtidos podem contribuir para explicar o mecanismo microscópico das reacções, entendendo-se por este termo, o processo de formação das ligações entre o elemento central e o ligando, que, em princípio, admitiremos como tendo um carácter essencialmente covalente. Só na

medida em que tragam alguma luz a este problema ou se revistam de especial interesse é que faremos, portanto, alguns comentários sobre os exemplos escolhidos; mais ampla informação de índole particular deverá procurar-se na literatura original citada.

Este modo de proceder implica que algumas conclusões sejam aqui antecipadas, mas pareceu-nos preferível esta orientação, porque a apresentação seca e simples das correlações e conclusões finais tornar-se-ia não só pesada mas até, possivelmente, confusa.

Exemplo n.º 1: Complexos de prata (I) com piridinas substituídas

A prata forma com as piridinas complexos dos tipos AgL e AgL_2 , isto é, 1:1 e 1:2; estes últimos foram objecto da nossa primeira nota sobre a aplicação da equação de HAMMETT às reacções de complexação (70) e referidos também no trabalho que se seguiu (72).

Nos quadros V.1 e V.2 apresentam-se os cálculos do factor S_f para cada um dos tipos de complexos, bem como os valores de σ' adequados a esta série de ligandos, que são, como vimos no capítulo anterior, os valores de σ° «primários» e os valores de σ' «efectivos», deduzidos com base nos primeiros (73) (p. 54).

As constantes de estabilidade dos complexos de prata foram coligidas na monografia editada pela «Chemical Society» (29) e as constantes de ionização dos ácidos conjugados das diversas piridinas num trabalho recente de FISCHER, GALLOWAY e VAUGHAN (73). Todos estes valores foram determinados à temperatura de $25,0 \pm 0,1^\circ C$.

Quadro V.1

COMPLEXOS DE PRATA (I) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1 : 1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	5,21	1,97	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	2,00	+0,46	+0,03	-0,43	-0,08
4-CH ₃	6,03	2,03	+0,82	+0,06	-0,76	-0,14
3-OCH ₃	4,78	2,58	-0,43	+0,61	+1,04	+0,07
4-OCH ₃	6,58	2,28	+1,37	+0,31	-1,06	-0,23
3-NH ₂	6,04	2,17	+0,83	+0,20	-0,63	-0,14
4-NH ₂	9,12	2,80	+3,91	+0,83	-3,08	-0,65
4-COOH	4,90	2,04	-0,31	+0,07	+0,38	+0,05

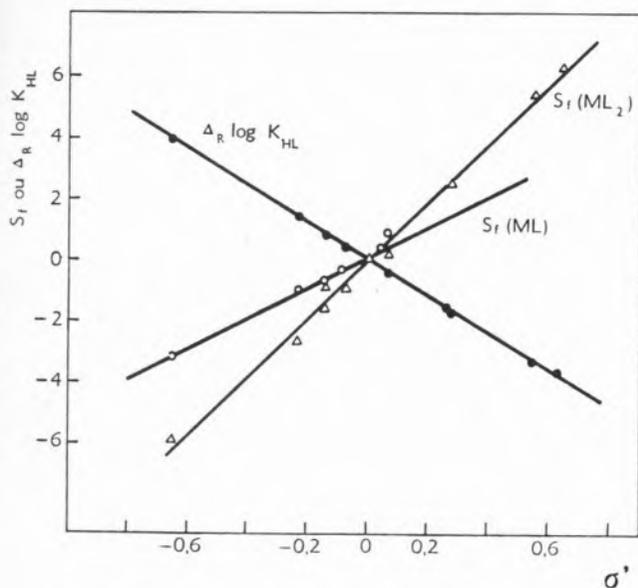


Fig. 6 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:1 e 1:2 de prata (I) com piridinas substituídas.

Na fig. 6 apresentam-se as correlações obtidas, podendo verificar-se que S_f é uma função linear do parâmetro do substituinte; apenas os derivados 3-OCH₃ e 4-CONH₂ dão desvios apreciáveis, o que poderá ser devido a um erro na determinação das constantes de estabilidade, tanto mais que, relativamente à 3-metoxipiridina o desvio é positivo para os complexos 1:1 e negativo para os complexos 1:2.

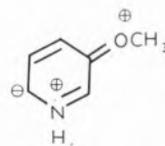
Qualquer outra explicação em termos de valores exaltados do parâmetro σ' , em virtude da contribuição para a estrutura dos complexos de formas canónicas

Quadro V.2

COMPLEXOS DE PRATA (I) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:2)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log \beta_{ML_2}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log \beta_{ML_2}$	S_f	σ'
H	5,21	4,35	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	4,35	+0,46	0	-0,92	-0,08
4-CH ₃	6,03	4,39	+0,82	+0,04	-1,60	-0,14
3-OCH ₃	4,78	3,67	-0,43	-0,68	+0,18	+0,07
4-OCH ₃	6,58	4,44	+1,37	+0,09	-2,65	-0,23
3-CN	1,35	2,90	-3,86	-1,45	+6,27	+0,64
4-CN	1,86	3,08	-3,35	-1,27	+5,43	+0,55
3-NH ₂	6,04	5,21	+0,83	+0,86	-0,80	-0,14
4-NH ₂	9,12	6,20	+3,91	+1,85	-5,97	-0,65
3-CONH ₂	3,40	3,22	-1,81	-1,13	+2,49	+0,28
4-CONH ₂	3,61	3,01	-1,60	-1,34	+1,86	+0,27

envolvendo ligações π com o metal, não parece aceitável, dado que se deveria verificar idêntico comportamento para outros substituintes com o mesmo carácter. Isto é, os derivados com substituintes —OCH₃ e —NH₂, que são +R e —I, e com substituintes —CN, —COOH e —CONH₂, que são —R e —I, deveriam comportar-se do mesmo modo, tanto no caso dos complexos 1:1 como no dos complexos 1:2. No entanto, esta afirmação deve ser encarada com certa reserva, pois que, mesmo para a reacção de ionização dos ácidos conjugados das piridinas, ela não se verifica em todos os casos. Assim, o valor do parâmetro σ' para o substituinte 3-OCH₃ é exaltado em relação a σ^0 , o que se atribui à contrição de formas canónicas do tipo



para a estrutura real do ião 3-metoxipiridínio; o mesmo seria de esperar para o substituinte 3-NH₂, uma vez que este grupo, tal como o grupo —OCH₃, tem um carácter +R pronunciado, mas a verdade é que o valor de σ' neste caso é perfeitamente normal. Não foi sugerida qualquer explicação para este facto (73) e, portanto, talvez não seja correcto invocar um argumento análogo para justificar os desvios verificados relativamente às correlações apresentadas na fig. 6.

A qualidade destas correlações pode, por outro lado, ser apreciada através do valor do coeficiente de correlação r (74); para os complexos 1:1 obtém-se $r = 0,995$, sendo o valor teórico para $N-2=6$ graus de liberdade igual a 0,925 a um nível de significância de 99,9%; para os complexos 1:2 obtém-se $r = 0,995$, sendo o valor teórico para $N-2=9$ graus de liberdade igual a 0,847, ao mesmo nível de significância.

Em ambos os casos há, portanto, uma muito elevada probabilidade de existência de relações lineares entre S_f e σ' , como a fig. 6 deixava prever; a confirmação pelo cálculo do coeficiente de correlação é, porém, sempre necessária, pois a escala utilizada nos gráficos pode induzir em erro.

Os coeficientes angulares das rectas representativas destas correlações foram calculados pelos métodos dos mínimos quadrados, obtendo-se

$$\begin{aligned} \rho \text{ (espécies HL)} &= -6,01 \\ \rho' \text{ (complexos 1:1)} &= 4,79 \\ \rho' \text{ (complexos 1:2)} &= 4,72 \end{aligned}$$

Uma vez que ρ e ρ' medem a susceptibilidade das reacções a que se referem às variações de substituinte, deduz-se que a formação das espécies HL, isto é, dos iões piridínio (reacções A), é contrariada por substituintes que diminuam a densidade de carga no centro reacçional, enquanto que a substituição de H por M nestas espécies (reacções B) é favorecida por estes substituintes.

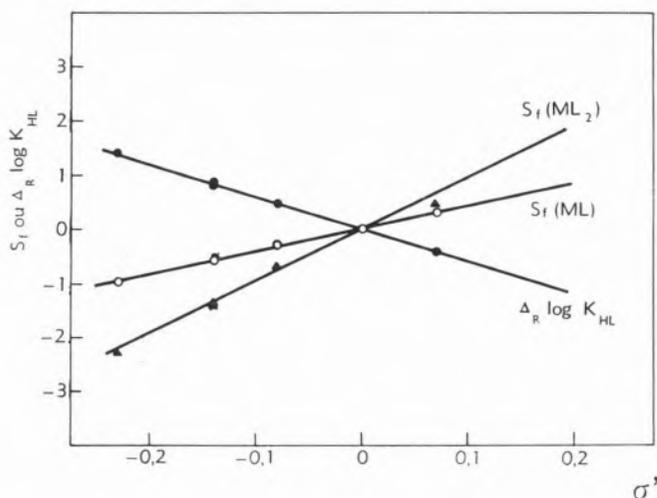
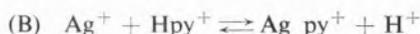
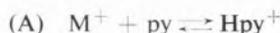


Fig. 7 -- Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:1 e 1:2 de cádmio (II) com piridinas substituídas.

Nos nossos primeiros trabalhos tomámos este facto como significando que a estabilização medida pelo parâmetro S_f era devida à formação de ligações π metal-ligando neste sistema, tal como fora previsto por MURMANN e BASOLO (75), mas viemos a reconhecer que esta interpretação era incorrecta — ou, pelo menos, não inteiramente correcta —, pelo que mais tarde a modificámos (76).

Este assunto é discutido em pormenor no capítulo vi deste trabalho.

Deve notar-se que os valores de ρ' para as correlações relativas aos complexos 1:1 e 1:2 são quase coincidentes, o que quer dizer que o efeito da variação do substituinte na reacção $Ag + {}_2HL \rightleftharpoons AgL_2 + {}_2H$ é exactamente o dobro do efeito que se verifica na reacção $Ag + HL \rightleftharpoons AgL + H$, como facilmente se poderia deduzir com base nas energias livres molares parciais de cada uma das espécies. Esta coincidência confirma

a propriedade do presente tratamento e a correcção do cálculo das constantes de estabilidade dos vários complexos.

Exemplos n.ºs 2, 3 e 4: Complexos de cádmio (II), zinco (II) e cobre (II) com piridinas substituídas

O cádmio, o zinco e o cobre formam complexos de fórmula geral ML_p com as piridinas, em que p pode variar de 1 até 4, embora só no caso do sistema cobre-piridina sejam conhecidas as constantes de todos esses complexos (77).

Limitar-nos-emos nestes exemplos a apresentar os cálculos do factor S_f e as características das correlações obtidas, deixando para o capítulo seguinte alguns comentários sobre a natureza da ligação metal-piridinas, particularmente no que respeita à possibilidade de formação de ligações π nestes sistemas.

a) Complexos de cádmio (II)

Estes complexos foram estudados por DESAI e KABADI, que determinaram constantes de estabilidade globais para as espécies CdL e CdL_2 (78).

Nos quadros V.3 e V.4 apresentamos o cálculo de S_f para estes complexos e na fig. 7 as correlações deste

Quadro V.3

COMPLEXOS DE CÁDMIO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	5,21	1,25	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	1,40	+0,46	+0,15	-0,31	-0,08
4-CH ₃	6,03	1,50	+0,82	+0,25	-0,57	-0,14
3-NH ₂	6,04	1,52	+0,83	+0,27	-0,56	-0,14
3-OCH ₃	4,78	1,11	-0,43	-0,14	+0,29	+0,07
4-OCH ₃	6,58	1,65	+1,37	+0,40	-0,97	-0,23

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 4,16$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,999$$

Coeficiente de correlação teórico para $N-2=4$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

factor com o parâmetro σ' «efectivo» para os substituintes considerados (73). A seguir aos quadros apresentam-se os valores dos parâmetros ρ e ρ' calculados pelo método dos mínimos quadrados, o coeficiente de correlação experimental e o coeficiente de correlação teórico calculado para um nível de significância de 99,9% (74).

Verifica-se, na figura 7, que se obtém uma excelente correlação linear entre o factor S_f e o parâmetro σ' utilizado.

Quadro V.4

COMPLEXOS DE CÁDMIO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:2)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log \beta_{ML_2}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log \beta_{ML_2}$	S_f	σ'
H	5,21	1,93	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	2,16	+0,46	+0,23	-0,69	-0,08
4-CH ₃	6,03	2,15	+0,82	+0,22	-1,42	-0,14
3-NH ₂	6,04	2,18	+0,83	+0,25	-1,41	-0,14
3-OCH ₃	4,78	1,52	-0,43	-0,41	+0,45	+0,07
4-OCH ₃	6,58	2,40	+1,37	+0,47	-2,27	-0,23

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:2)} = 4,51$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,995$$

Coefficiente de correlação teórico para N-2=4 graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

Os valores de ρ' são positivos, o que significa que as reacções de complexação são favorecidas pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional. A semelhança dos valores deste parâmetro reflecte a consistência das constantes de estabilidade utilizadas, que neste exemplo não é notável.

b) Complexos de zinco (II)

Os complexos de zinco (II) com piridinas foram também estudados por DESAI e KABADI (79); tal como no caso anterior foram determinadas constantes de estabilidade dos complexos ZnL, ZnL₂ e também de ZnL₃, sendo de prever a existência do complexo ZnL₄.

Quadro V.5

COMPLEXOS DE ZINCO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	5,21	1,09	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	1,23	+0,46	+0,14	-0,32	-0,08
4-CH ₃	6,03	1,30	+0,82	+0,21	-0,61	-0,14
3-NH ₂	6,04	1,34	+0,83	+0,25	-0,38	-0,14
3-OCH ₃	4,78	0,90	-0,43	-0,19	+0,24	+0,07
4-OCH ₃	6,58	1,53	+1,37	+0,44	-0,93	-0,23

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 3,98$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,999$$

Coefficiente de correlação teórico para N-2=4 graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

Quadro V.6

COMPLEXOS DE ZINCO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:2)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log \beta_{ML_2}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log \beta_{ML_2}$	S_f	σ'
H	5,21	1,71	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	1,91	+0,46	+0,20	-0,72	-0,08
4-CH ₃	6,03	2,11	+0,82	+0,40	-1,24	-0,14
3-NH ₂	6,04	2,16	+0,83	+0,45	-1,21	-0,14
3-OCH ₃	4,78	1,40	-0,43	-0,31	+0,55	+0,07
4-OCH ₃	6,58	2,31	+1,37	+0,60	-2,14	-0,23

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:2)} = 4,45$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,999$$

Coefficiente de correlação teórico para N-2=4 graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

Nos quadros V.5 a V.7 apresenta-se o cálculo de S_f para estes complexos e, na fig. 8, as correlações deste factor com o parâmetro σ' «efectivo» para os substituintes considerados.

Tanto a fig. 8 como os coeficientes de correlação calculados mostram excelentes correlações lineares

entre S_f e σ' , sobretudo no caso dos complexos ZnL e ZnL_2 ; para os complexos ZnL_3 não é tão satisfatória, o que deve ser atribuído a erros cometidos nas determinações experimentais das constantes respectivas ou no seu cálculo.

Neste exemplo, como em todos os outros, as reacções

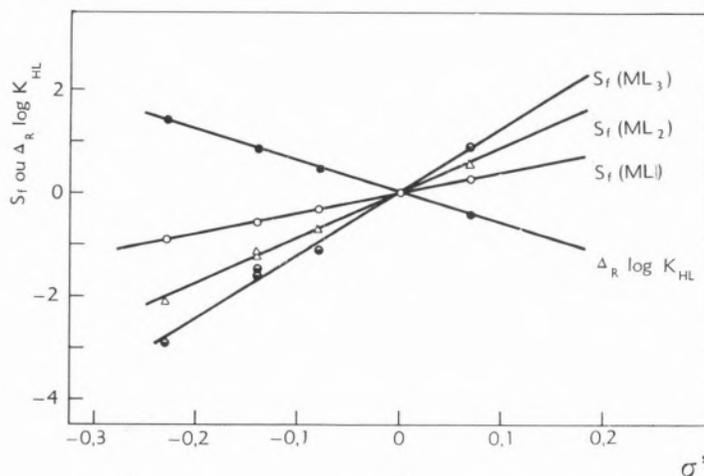


Fig. 8 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:1, 1:2 e 1:3 de zinco (II) com piridinas substituídas.

Quadro V.7

COMPLEXOS DO ZINCO (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:3)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log \beta_{ML_3}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log \beta_{ML_3}$	S_f	σ'
H	5,21	1,92	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	2,18	+0,46	+0,26	-1,12	-0,08
4-CH ₃	6,03	2,85	+0,82	+0,93	-1,49	-0,14
3-NH ₂	6,04	2,78	+0,83	+0,86	-1,63	-0,14
3-OCH ₃	4,78	1,54	-0,43	-0,38	+0,91	+0,07
4-OCH ₃	6,58	3,08	+1,37	+1,16	-2,95	-0,23

Características das correlações:

ρ (espécies HL) = 6,01

ρ' (complexos 1:3) = 4,14

r (coeficiente de correlação) = 0,959

Coefficiente de correlação teórico para $N-2=4$ graus de liberdade a um nível de significância de 99% = 0,917.

de complexação são favorecidas por substituintes que diminuem a densidade de carga no centro reaccional; os três valores de ρ' são semelhantes, reflectindo uma não mais que aceitável consistência das constantes de estabilidade utilizadas.

c) Complexos de cobre (II)

O único estudo completo sobre os complexos de cobre (II) com piridinas deve-se a BJERRUM (77), sendo, no entanto, limitado ao ligando não substituído. Não existe outro trabalho que trate especificamente deste tema e conhecem-se apenas valores dispersos de constantes de estabilidade de complexos CuL (29), alguns dos quais foram determinados no nosso laboratório.

No quadro V.8 apresenta-se o cálculo de S_f para estes complexos e, na fig. 9, a correlação deste factor com o parâmetro σ' .

Também neste caso há uma boa correlação linear entre S_f e σ' e, em virtude, do sinal positivo de ρ' , pode concluir-se que a reacção $Cu + HL \rightleftharpoons CuL + L$ é favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional.

Quadro V.8

COMPLEXOS DO COBRE (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	5,21	2,41	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	2,64	+0,46	+0,23	-0,23	-0,08
4-CH ₃	6,03	2,82	+0,82	+0,41	-0,41	-0,14
3-OH	4,88	2,17	-0,33	-0,24	+0,09	+0,06
3-NH ₂	6,04	2,80	+0,83	+0,39	-0,44	-0,14
4-COOH	4,90	2,35	-0,31	-0,06	+0,25	+0,05

Características das correlações:

$$p \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$p' \text{ (complexos 1:1)} = 3,01$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,976$$

Coefficiente de correlação teórico para $N-2=4$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,974.

Os exemplos apresentados levam a crer que o comportamento de todos os complexos simples das piridinas é semelhante, variando apenas o valor do parâmetro ρ' ; esse valor diminui regularmente na ordem $Cd > Zn > Cu$, série de iões bivalentes considerada, e é curioso notar que essa é a ordem do aumento de I_2 , segunda energia de ionização dos elementos respectivos (v. quadro V.9).

O reduzido número de casos estudados não permite mais do que a simples constatação desta tendência; o problema tem, porém, interesse bastante para tornar desejável a continuação dos trabalhos sobre estes sistemas.

Quadro V.9

 RELAÇÃO ENTRE O VALOR DE ρ' E A SEGUNDA ENERGIA DE IONIZAÇÃO DOS ELEMENTOS

Elemento	ρ' (complexos 1:1)	I_2 (eV)
Cd	4,16	16,904
Zn	3,98	17,96
Cu	3,01	20,29

Exemplo n.º 5: Complexos de prata (I) com anilinas substituídas

Os complexos de prata (I) com a anilina e seus derivados substituídos foram estudados por ARMEANU e LUCA (80), que determinaram constantes de estabilidade para as espécies AgL , AgL_2 e AgL_3 , embora sejam de admitir espécies de ordem superior (25).

Consideraremos apenas os complexos 1:2, pois, tanto para os complexos 1:1 como para os 1:3, apenas foram determinados três valores susceptíveis de serem tratados segundo o método por nós proposto.

No quadro V.10 apresentam-se os cálculos do factor S_f , utilizando-se valores de $\log K_{HL}$, referidos na literatura (81); o parâmetro do substituinte adequado à correlação é, como já vimos, σ^- .

Na fig. 10 pode apreciar-se uma satisfatória correlação linear entre os valores de S_f e σ^- ; o valor

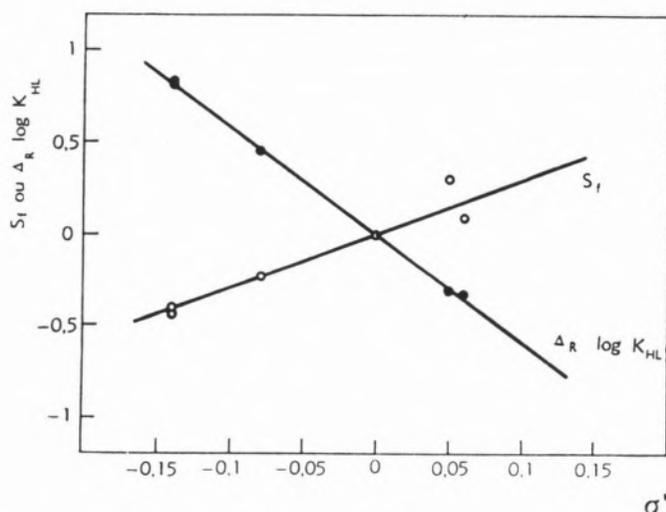


Fig. 9 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:1 de cobre (II) com piridinas substituídas.

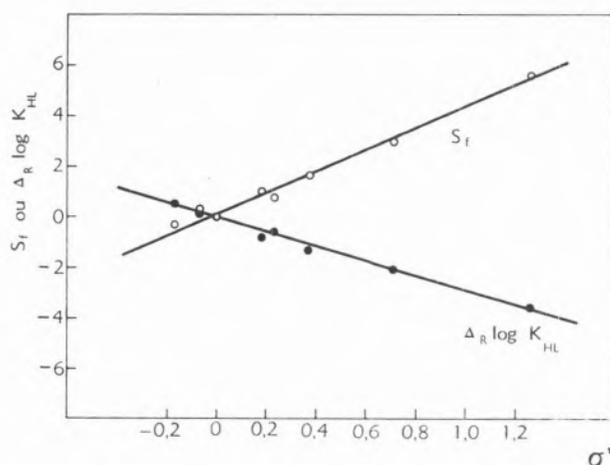


Fig. 10 — Correlação de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:2 de prata (I) com anilinas substituídas.

calculado de ρ' é 2,17, mostrando que a reacção $\text{Ag} + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{AgL}_2 + 2\text{H}$ é favorecida por substituintes que diminuem a densidade de carga no centro reaccional, embora este efeito não seja tão acentuado como no caso das piridinas. Também neste sistema é provável a existência de ligações π metal-ligando, embora, como veremos adiante, essa existência não se possa interir a partir dos valores das constantes de estabilidade.

Quadro V.10

COMPLEXOS DE PRATA (I) COM ANILINAS SUBSTITUÍDAS (COMPLEXOS 1:2)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log \beta_{ML_2}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log \beta_{ML_2}$	S_f	σ'
H	4,58	3,07	0	0	0	0
m-CH ₃	4,69	3,63	+0,11	+0,56	+0,34	-0,07
p-CH ₃	5,12	3,86	+0,54	+0,79	-0,29	-0,17
m-NO ₂	2,50	1,88	-2,08	-1,19	+2,97	+0,71
p-NO ₂	1,02	1,55	-3,56	-1,52	+5,60	+1,27
m-Cl	3,34	2,13	-1,24	-0,94	+1,54	+0,37
p-Cl	3,98	2,65	-0,60	-0,42	+0,78	+0,23
p-I	3,78	2,50	-0,80	-0,57	+1,03	+0,18

Características das correlações:

- ρ (espécies HL) = -2,81
- ρ' (complexos ML₂) = 2,17
- r (coeficiente de correlação) = 0,990

Coefficiente de correlação teórico para $N-2=6$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,0% = 0,834.

Exemplo n.º 6: Complexos de cobre (II) com ácidos benzóicos substituídos

Estes complexos foram estudados por MAY e JONES num meio de dioxana e água em partes iguais (82). Os autores calcularam constantes de estabilidade para os complexos 1:1 e 1:2, tendo também verificado que essas constantes variavam inversamente com o parâmetro σ' efectivo para o meio escolhido; este trabalho é posterior à nossa primeira comunicação (70) e, embora os autores tenham trabalhado independentemente, é interessante notar que chegam a idênticas conclusões acerca do factor estabilizante daqueles complexos, a formação de ligações π metal-ligando.

Este ponto de vista foi, no entanto, posto em dúvida por YINGST e MC-DANIEL (83), que sugeriram a possibilidade de ser antes a formação de complexos polinucleares a causa responsável pelo comportamento observado. A argumentação destes autores não é, porém, muito convincente e, até prova mais con-

Quadro V.11

COMPLEXOS DE COBRE (II) COM ÁCIDOS BENZÓICOS SUBSTITUÍDOS (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	5,79	3,91	0	0	0	0
m-F	5,40	4,14	-0,39	+0,23	+0,62	+0,39
p-F	5,42	4,15	-0,37	+0,24	+0,61	+0,37
m-Cl	5,48	4,08	-0,31	+0,17	+0,48	+0,31
p-Cl	5,19	4,20	-0,60	+0,29	+0,89	+0,60
m-Br	5,32	4,11	-0,47	-0,20	+0,67	+0,47
p-Br	5,59	4,00	-0,20	+0,09	+0,29	+0,20
m-I	5,40	4,15	-0,39	+0,24	+0,63	+0,39
p-I	5,28	4,23	-0,51	+0,32	+0,83	+0,51
m-t-C ₄ H ₉	5,67	4,00	-0,12	-0,09	+0,21	+0,12
p-t-C ₄ H ₉	5,63	4,11	-0,16	+0,20	+0,36	+0,16
m-OH	5,85	3,88	+0,06	-0,03	-0,09	-0,06
p-OH	6,03	3,78	+0,24	-0,13	-0,37	-0,24
m-NO ₂	4,92	4,40	-0,87	+0,49	+1,36	+0,87
p-NO ₂	4,78	4,43	-1,01	+0,52	+1,53	-1,01
p-OCH ₃	6,12	3,71	+0,33	-0,20	-0,53	-0,33
p-CH ₃	6,12	3,78	+0,33	-0,13	-0,46	-0,33

Características das correlações:

- ρ (espécies HL) = -1,00
- ρ' (complexos 1:1) = 1,54
- r (coeficiente de correlação) = 0,998

Coefficiente de correlação teórico para $N-2=15$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,725.

cludente, parece-nos ser de manter a hipótese original.

Nos quadros V.11 e V.12 apresentam-se os cálculos do factor S_f e na fig. 11 as suas correlações com σ' «efectivo», calculado por meio da equação $\Delta_R \log K_{HL} = \rho \sigma'$, fazendo $\rho = -1$.

São de notar as excelentes correlações obtidas e a consistência dos valores de ρ' obtidos no caso dos complexos 1:1 e 1:2.

Exemplo n.º 7: Complexos de ferro (III) com fenóis substituídos

Os complexos do ferro (III) com fenóis substituídos foram estudados por JABALPURWALA e MILBURN (84, 85), que verificaram existir uma relação linear entre os va-

Quadro V.12

COMPLEXOS DE COBRE (II) COM ÁCIDOS BENZÓICOS SUBSTITUÍDOS (COMPLEXOS 1:2)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log \beta_{ML_2}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log \beta_{ML_2}$	S_f	σ'
H	5,79	7,56	0	0	0	0
m-F	5,40	7,92	-0,39	+0,36	+1,14	+0,39
p-F	5,42	7,96	-0,37	+0,40	+1,14	+0,37
m-Cl	5,48	7,84	-0,31	+0,28	+0,90	+0,31
p-Cl	5,19	8,10	-0,60	+0,54	+1,74	+0,60
m-Br	5,32	7,96	-0,47	+0,40	+1,34	+0,47
p-Br	5,59	7,70	-0,20	+0,14	+0,54	+0,20
m-I	5,40	7,96	-0,39	+0,40	+1,18	+0,39
p-I	5,28	8,13	-0,51	+0,57	+1,59	+0,51
m-t-C ₄ H ₉	5,67	7,65	-0,12	+0,09	+0,33	+0,12
p-t-C ₄ H ₉	5,63	7,89	-0,16	+0,33	+0,65	+0,16
m-OH	5,85	7,45	+0,06	-0,11	-0,23	-0,06
p-OH	6,03	7,26	+0,24	-0,30	-0,78	-0,24
m-NO ₂	4,92	8,51	-0,87	+0,95	+2,69	+0,87
p-NO ₂	4,78	8,54	-1,01	+0,98	+3,00	+1,01
p-OCH ₃	6,12	7,13	+0,33	-0,43	-1,09	-0,33
p-CH ₃	6,12	7,26	+0,35	-0,30	-0,96	-0,33

Características das correlações:

ρ (espécies HL) = -1,00

ρ' (complexos 1:2) = 1,53

r (coeficiente de correlação) = 0,999

Coefficiente de correlação teórico para $N=2=15$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,725.

lores de $\log K_{ML}$ e $\log K_{HL}$, atribuindo alguns desvios encontrados a diferenças nas entropias de formação daquelas espécies ou à formação de ligações duplas entre o ião Fe^{3+} e os iões fenolato.

Num dos nossos trabalhos (72) tínhamos concluído pela impossibilidade de correlação entre o factor S_f e o parâmetro σ de HAMMETT, justificando esta anomalia

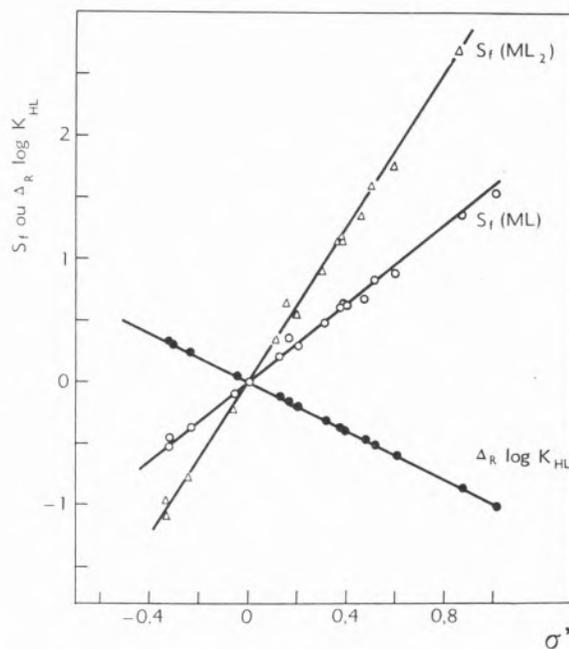
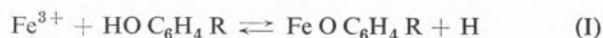


Fig. 11 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:1 e 1:2 de cobre (II) com ácidos benzóicos substituídos.

po pelo facto de o ião Fe^{3+} não ser um doador, mas sim um receptor π (69), e notando que mesmo para as constantes de ionização dos próprios fenóis não se conseguia uma correlação satisfatória com σ .

Utilizando os valores mais recentes dos mesmos autores (85), obtêm-se, no entanto, boas correlações lineares com σ' , conforme pode concluir-se a partir dos valores apresentados no quadro V.13 e na fig. 12.

O valor de $\rho' = 0$ significa que a reacção



não é afectada por variações do substituinte, o que constitui um resultado curioso; na verdade, ou as variações de entalpia nas reacções

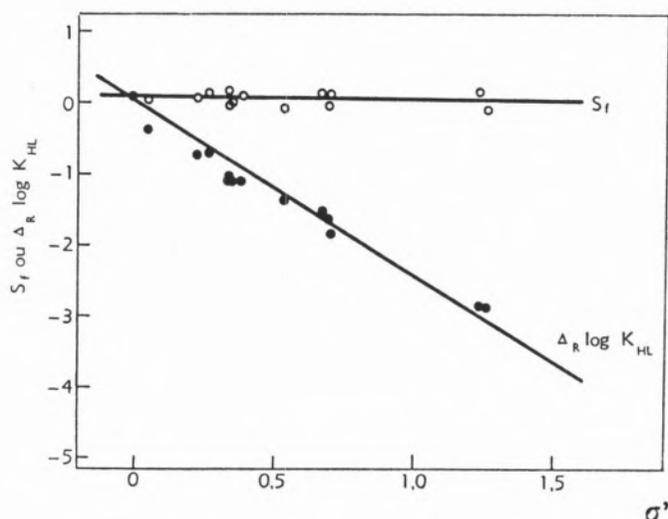


Fig. 12 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:1 de ferro (III) com fenóis substituídos.



se compensam perfeitamente, ou o factor fundamental a considerar não é a variação de entalpia mas a variação de entropia na primeira reacção (I), que, evidentemente, não é afectada de um modo regular pela posição e tipo de substituintes.

A possibilidade de inclusão no quadro V.13 dos derivados *ortho*-substituídos dá certo apoio a esta hipótese e, por seu lado, JABALPURWALA e MULBURN afirmam também que as variações de entropia são de capital importância para explicar o comportamento deste sistema (85); um futuro artigo já anunciado por estes autores deverá permitir confirmar estas previsões (1).

Exemplos n.ºs 8 a 12: Complexos do ácido α -di(carboximetil)amino- α -fenilacético e derivados com metais alcalino-terrosos e zinco

IRVING e MILES (86) sintetizaram diversos compostos com propriedades complexantes, substituindo um átomo de hidrogénio num grupo metilénico do ácido nitrilotriacético (NITA) por um radical arílico com diversos substituintes na posição *para*.

Quadro V.13

COMPLEXOS DE FERRO (III) COM FENÓIS SUBSTITUÍDOS (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	9,90	8,75(*)	0	0	0	0
<i>o</i> -NO ₂	7,04	5,99	-2,86	-2,76	+0,10	1,24
<i>m</i> -NO ₂	8,04	6,95	-1,86	-1,80	+0,06	0,71
<i>p</i> -NO ₂	7,02	5,74	-2,88	-3,01	-0,13	1,27
<i>o</i> -F	8,49	7,19	-1,41	-1,56	-0,15	0,54
<i>m</i> -F	8,81	7,77	-1,09	-1,98	+0,11	0,34
<i>p</i> -F	9,46	8,29	-0,44	-0,46	-0,02	0,05
<i>o</i> -Cl	8,33	7,26	-1,57	-1,49	+0,08	0,68
<i>m</i> -Cl	8,76	7,52	-1,14	-1,23	-0,09	0,34
<i>p</i> -Cl	9,10	7,95	-0,80	-0,80	+0,00	0,23
<i>o</i> -Br	8,22	6,98	-1,68	-1,77	-0,09	0,70
<i>m</i> -Br	8,75	7,65	-1,15	-1,10	+0,05	0,39
<i>p</i> -Br	9,06	8,00	-0,84	-0,75	+0,09	0,27
<i>m</i> -I	8,74	7,57	-1,16	-1,18	-0,02	0,35

(*) Valor calculado.

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -2,42$$

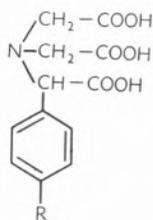
$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 0,00$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,988$$

Coefficiente de correlação teórico para $N-2=12$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,780.

(1) Durante a composição do presente trabalho foi publicado o artigo a que nos referimos (*J. Am. Chem. Soc.*, 89, 54 1967), confirmando, realmente, as nossas previsões.

Os ligandos resultantes correspondem à fórmula



e formam complexos de estabilidade comparável com a dos complexos do ácido de que derivam.

As reacções correspondentes podem ser interpretadas a partir das correlações de S_f com σ' , tal como o fizeram os autores acima indicados, embora este último parâmetro tivesse sido derivado para o caso particular dos ligandos considerados, de tal modo que o factor S_f fica com sinal contrário ao que se obtém utilizando o parâmetro σ de HAMMETT.

IRVING e MILES determinaram constantes de estabilidade para os complexos dos metais alcalino-terrosos e zinco, o que oferece uma oportunidade particularmente interessante para estudar o que acontece ao aplicar o nosso método a sistemas onde a formação de ligações π não é possível.

Nos quadros V.14 a V.18 apresentam-se os cálculos de S_f ; devido ao reduzido número de ligandos utilizados, não se determinaram coeficientes de correlação e indicam-se apenas os valores de ρ' . Os valores de

Quadro V.14

COMPLEXOS DO MAGNÉSIO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	9,26	4,64	0	0	0	0
Cl	8,88	4,45	-0,38	-0,19	+0,19	+0,23
CH ₃	9,45	4,74	+0,19	+0,10	-0,09	-0,17
OCH ₃	9,51	4,75	+0,25	+0,11	-0,14	-0,19

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -1,55$$

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 0,85$$

K_{HL} , referem-se à ionização do protão ligado ao átomo de azoto (86).

Na fig. 13 apresentam-se as correlações de S_f com o parâmetro σ de HAMMETT, sendo curioso verificar que os valores de ρ' aumentam à medida que os complexos se tornam menos estáveis.

Esta conclusão não é óbvia e a ordem indicada verifica-se apenas na ausência de ligações π metal-ligando; em tais condições, a diferença $\Delta_R \log K_{ML} - \Delta_R \log K_{HL}$, diminui à medida que o metal M se torna mais pola-

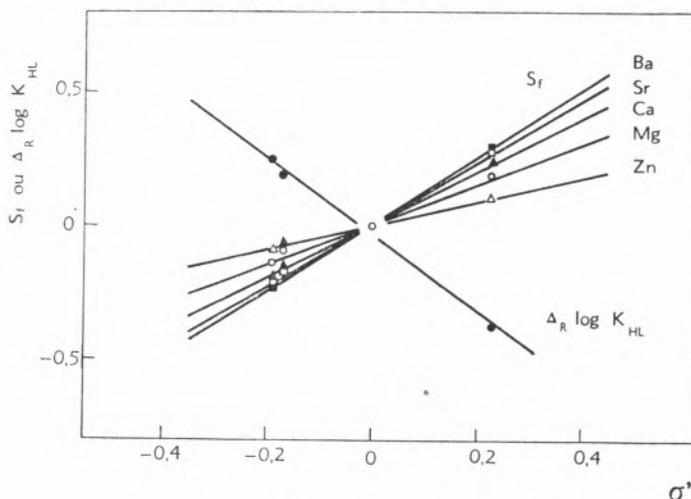


Fig. 13 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:1 de bário (II), estroncio (II), cálcio (II), magnésio (II) e zinco (II) com derivados do ácido α -di(carboximetil)amino- α -fenilacético.

Quadro V.15

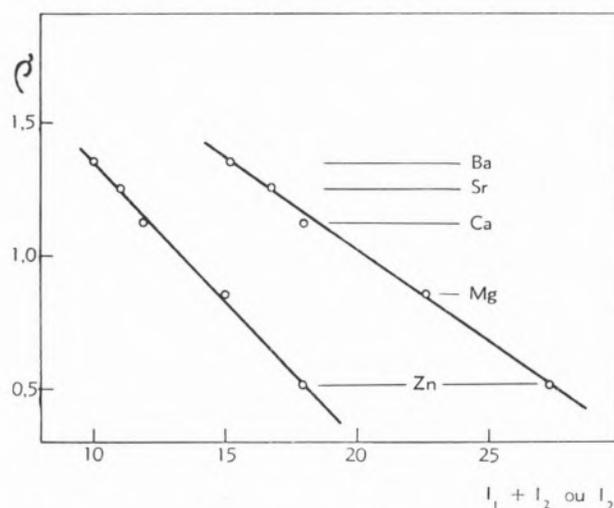
COMPLEXOS DE CÁLCIO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	9,26	6,17	0	0	0	0
Cl	8,88	6,05	-0,38	-0,12	+0,26	+0,23
CH ₃	9,45	6,22	+0,19	+0,05	-0,14	-0,17
OCH ₃	9,51	6,24	+0,25	+0,07	-0,18	-0,19

Características da correlação:

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 1,12$$

rizante, anulando-se quando este for tão polarizante como o próton e tornando-se negativa quando for mais polarizante que o próton. Vimor já um exemplo em que aquela diferença se anulava — o dos complexos de ferro (III com os fenóis — e embora neste caso possa haver outra explicação em termos de variações anômalas de entropia, pode acontecer que a causa seja a que acima se indica. Tudo isto só é válido, porém, se os valores de $\log K_{ML}$ aumentarem à medida que σ diminui, tal como acontece com os valores de $\log K_{HL}$; nesse caso as ligações metal-ligando serão covalentes simples, da mesma natureza que as ligações entre o próton e o ligando.

Fig. 14 — Variação do parâmetro ρ' com a energia de ionização dos metais alcalino-terrosos e do zinco.

Quadro V.16

COMPLEXOS DE ESTRÔNCIO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	9,26	4,44	0	0	0	0
Cl	8,88	4,35	-0,38	-0,09	+0,29	+0,23
CH ₃	9,45	4,48	+0,04	+0,04	-0,15	-0,17
OCH ₃	9,51	4,49	+0,25	+0,05	-0,20	-0,19

Características da correlação:

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 1,25$$

Estes exemplos permitem também confirmar a nossa observação anterior acerca das variações do parâmetro ρ' com a energia de ionização dos metais; na verdade, como pode apreciar-se na fig. 14, ρ' varia linearmente, quer com a soma $I_1 + I_2$ das duas primeiras energias de ionização respectivas, quer com apenas I_2 , o que é normal, pois para estes elementos existe também uma relação linear entre I_1 e I_2 , tal como já demonstrámos num trabalho anterior (87). Para os metais alcalino-terrosos pode também obter-se uma excelente correlação linear entre o parâmetro ρ' e as electronegatividades dos elementos considerados, mas esta relação não é extensiva ao zinco que é um metal de um subgrupo B no Quadro Periódico.

Quadro V.17

COMPLEXOS DE BÁRIO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	9,26	4,28	0	0	0	0
Cl	8,88	4,21	-0,38	-0,07	+0,31	+0,23
CH ₃	9,45	4,31	+0,19	+0,03	-0,16	-0,17
OCH ₃	9,51	4,32	+0,25	+0,04	-0,21	-0,19

Características da correlação:

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 1,35$$

Quadro V.18

COMPLEXOS DE ZINCO (II) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO NITRILOTRIACÉTICO (COMPLEXOS 1:1)

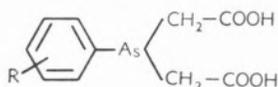
Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	S_f	σ'
H	9,26	9,78	0	0	0	0
Cl	8,88	9,51	-0,38	-0,27	+0,11	+0,23
CH ₃	9,45	9,90	+0,19	+0,12	-0,07	-0,17
OCH ₃	9,51	9,95	+0,25	+0,17	-0,08	-0,19

Características da correlação:

$$\rho' \text{ (complexos 1:1)} = 0,51$$

Exemplo n.º 13: Complexos de prata (I) com derivados substituídos do ácido fenilarsina-diacético

L. D. PETTIT e A. ROYSTON (88) sintetizaram diversos derivados do ácido fenilarsina-diacético substituídos no respectivo núcleo benzénico:



ácido fenilarsina-diacético substituído

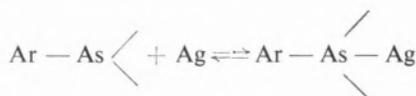
Estes compostos formam complexos moderadamente estáveis com a prata (I), mas não foi possível obter

valores para a associação do protão com o átomo de arsénio, pelo que o tratamento descrito nos exemplos anteriores não pode ser aplicado integralmente.

No entanto, PETTIT e ROYSTON usaram de um artifício que lhes permitiu conservar o formalismo por nós proposto, utilizando as constantes de ionização das anilinas substituídas e admitindo que estes valores eram proporcionais aos dos derivados correspondentes do ácido fenilarsina-diacético (89). Obtiveram assim duas correlações lineares entre os parâmetros S_f e σ' , uma para os derivados substituídos na posição *meta* e outra para os derivados substituídos na posição *para*.

A razão desta diferença de comportamento deve residir na desigualdade de efeitos conjugativos directos substituinte-átomo de azoto nas anilinas e substituinte-átomo de arsénio nos ligandos considerados; estes efeitos serão mais acentuados na posição *para*, como já vimos, originando assim o desdobramento da correlação simples que seria de esperar se se tivessem utilizado os valores de constantes de associação do protão com o átomo de arsénio.

Dado que estas constantes são, certamente, muito baixas, pensamos nós que talvez possa ignorar-se o equilíbrio correspondente, desde que as soluções não sejam muito ácidas, e considerar como série B (v. alínea 5.1) reacções do tipo



o que leva, como já vimos, à equação $\Delta_R \log K_{ML} = \rho' \sigma'$.

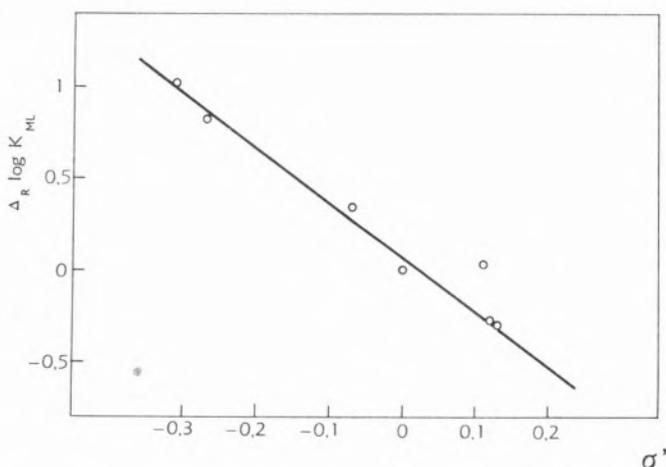


Fig. 15 — Correlação de $\Delta_R \log K_{ML}$ com o parâmetro σ' para complexos 1:1 de prata (I) com derivados do ácido fenilarsina-diacético.

Utilizando valores de σ^+ para os substituintes $p\text{-CH}_3$ e $p\text{-Cl}$, obtém-se realmente uma boa correlação entre aqueles valores (v. quadro V.19), embora não seja possível explicar por que razão o parâmetro σ para o substituinte $p\text{-OCH}_3$ é normal, dado que se trata também de um grupo $+R$.

A interpretação do gráfico obtido (fig. 15) também deixa lugar a dúvidas, pois o sinal negativo de ρ' leva a crer que a reacção indicada é favorecida pelo aumento de densidade de carga no centro reaccional, o que é estranho, em virtude da reduzida tendência do arsénio para se comportar como doador de electrões. Na verdade, este ligando não forma complexos estáveis com outros iões mais polarizantes que a própria prata (I), nem demonstra afinidade detectável pelo protão, pelo que a particular estabilidade dos seus complexos com aquele elemento é normalmente atribuída à possibilidade da formação de ligações π metal-ligando (25).

Quadro V.19

COMPLEXOS DE PRATA (I) COM DERIVADOS SUBSTITUÍDOS DO ÁCIDO FENILARSINA-DIACÉTICO (COMPLEXOS ML)

Substituinte	$\log K_{ML}$	$\Delta_R \log K_{ML}$	σ'
H	5,60	0	0
m- CH_3	5,95	+0,35	-0,07
p- CH_3	6,62	+1,02	-0,31
p-Cl	5,63	+0,03	+0,11
m- OCH_3	5,33	-0,27	+0,12
p- OCH_3	6,42	+0,82	-0,27
p- COO^-	5,30	-0,30	+0,13

Características da correlação:

$$\rho' (\text{complexos ML}) = -2,74$$

$$r (\text{coeficiente de correlação}) = 0,977$$

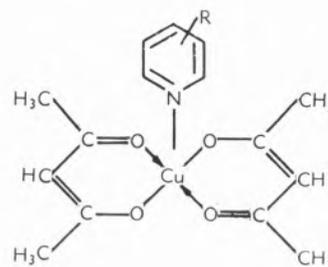
Coefficiente de correlação teórico para $N-2=5$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9 % = 0,951.

Este exemplo será talvez o mais apropriado para mostrar que existem ainda muitas lacunas no conhecimento destes problemas e que a atitude que começa a esboçar-se para se seguirem novos rumos na teoria da ligação química talvez seja realmente justificável.

Exemplo n.º 14: Aductos do acetilacetato de cobre (II) com piridinas substituídas

Neste exemplo o elemento central não é um ião metálico, mas um composto bem definido, o acetilacetato de cobre (II), cuja fórmula é $\text{Cu}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$, habitualmente representada por $\text{Cu}(\text{acac})_2$.

Trata-se de um complexo plano que pode combinar-se com uma molécula de piridina, tal como abaixo se representa



Aducto do acetilacetato de cobre (II) com uma piridina substituída

Se tomarmos o plano do acetilacetato de cobre como o plano XY, a formação do aducto com a piridina envolverá provavelmente a interacção de um orbital sp_2 do átomo de azoto com o orbital d_{z^2} do metal para formar uma ligação sigma, sendo também de admitir como possível a interacção de orbitais d_{xz} ou d_{yz} do cobre com orbitais antiligantes do núcleo piridínico para formar ligações π . Se assim for, este núcleo terá uma orientação bem definida em relação ao plano do acetilacetato e não poderá rodar livremente em torno da ligação N—Cu, como aconteceria se essa ligação fosse simples.

Como veremos adiante, os resultados obtidos na aplicação do nosso método dão certo apoio a esta hipótese, embora, uma vez mais, não sejam inteiramente concludentes.

No quadro V.20 apresentam-se os cálculos do factor S_f para os aductos referidos; os valores das constantes de formação respectivas foram determinados por MAY e JONES, que, neste caso, não conseguiram obter qualquer correlação directa com o parâmetro σ de HAMMETT (90), embora, como pode verificar-se na fig. 16, isso seja possível com o nosso método.

Quadro V.20

 ADUCTOS DO ACETILACETONATO DE COBRE COM
 PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (ADUCTO 1:1)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log K$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log K$	S_f	σ'
H	5,21	0,94	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	0,78	+0,46	-0,16	-0,62	-0,08
4-CH ₃	6,03	1,04	+0,82	+0,10	-0,72	-0,14
4-Cl	3,83	0,75	-1,38	-0,19	+1,19	+0,23
3-Br	2,85	0,70	-2,36	-0,24	+2,12	+0,39
3-CN	1,35	0,83	-3,86	-0,11	+3,75	+0,64
3-CH ₃ CO	3,18	1,01	-2,03	+0,07	+2,10	+0,38
4-C ₆ H ₅ CO	2,68	1,26	-2,53	+0,32	+2,85	+0,46

Características das correlações:

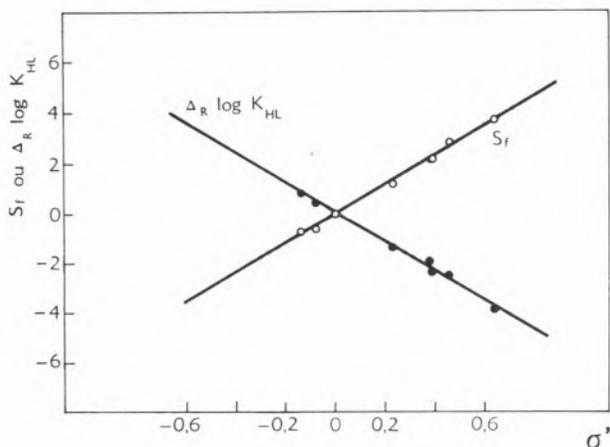
$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (aductos 1:1)} = 5,78$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,997$$

 Coeficiente de correlação teórico para $N-2=6$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,925.

O valor de ρ' é 5,78, da mesma ordem de grandeza do valor de ρ que é 6,01; a formação dos aductos de piridina segundo a reacção $\text{Cu}(\text{acac})_2 + \text{HL} \rightleftharpoons \text{Cu}(\text{acac})_2 \cdot \text{L} + \text{H}$ é, pois, fortemente favorecida pela diminuição de densidade de carga no centro reaccional, tal como a reacção $\text{HL} \rightleftharpoons \text{L} + \text{H}$.


 Fig. 16 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para aductos 1:1 de acetilacetonato de cobre (II) com piridinas substituídas.

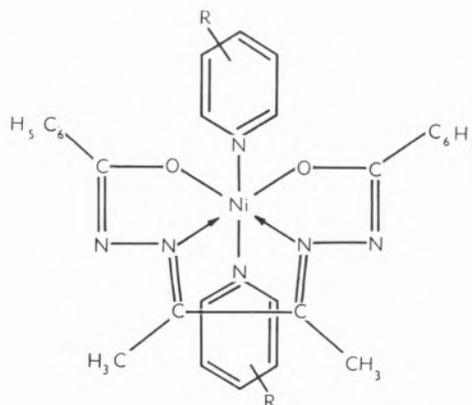
Exemplo n.º 15: Aductos do diacetil-bis (benzoil-hidrazina) níquel (II) com piridinas substituídas

O complexo quadrangular plano diacetil-bis (benzoil-hidrazina) níquel (II) — NiDBH — pode combinar-se com duas moléculas de um ligando monodentado formando aductos hexacoordenados; as constantes de formação destes aductos, no caso em que os ligandos são diversas piridinas substituídas, foram determinadas em benzeno por SACCONI e VACCA (91).

A reacção que se dá neste solvente aprótico pode traduzir-se pelo esquema reaccional



e a estrutura dos aductos pode representar-se do seguinte modo:



Aducto do diacetil-bis (benzoil-hidrazina) níquel (II) com piridinas substituídas

Os autores não conseguiram detectar a formação de aductos pentacoordenados e apresentam constantes globais de formação dos bi-aductos, que interpretam aplicando o método por nós proposto (70, 72) para verificar a presença de ligações π níquel-piridinas. Conforme pode apreciar-se na fig. 17, elaborada a partir dos dados apresentados no quadro V.21, o parâmetro ρ' é positivo, o que significa que a reacção fictícia



(e não a anterior, uma vez que na definição de S_f in-

tervêm os valores de $\log K_{HL}$) é favorecida pela diminuição da carga no centro reaccional, que é, obviamente, o átomo de azoto das piridinas.

No entanto, este facto não pode ser tomado como evidência para a formação de ligações π (76), contrariamente ao que havíamos sugerido antes, o que não quer dizer que essas ligações não existam neste sistema. Na realidade, SACCONI e VACCA verificaram que não obstante os calores da reacção de protonação da piridina e da piperidina serem, respectivamente, 4,8 e 12,2 Kcal/mole, indicando que a piridina é uma base mais fraca que a piperidina, o calor de reacção da piridina com o NiDBH (15,0 Kcal/mole) é mais elevado que o calor de reacção da piperidina com o mesmo composto (13,8 Kcal/mole) (92). Isto só pode significar que a ligação entre o átomo de níquel do NiDBH e a piridina tem um certo carácter duplo, já que a piperidina não pode formar tais ligações.

Por outro lado, SACCONI e VACCA verificaram também que o valor absoluto de ΔH para a reacção $NiDBH + 2L \rightleftharpoons NiDBH \cdot 2L$ diminui à medida que σ' se torna mais positivo, isto é, à medida que os substituintes diminuem a densidade de carga no centro reaccional.

Estas duas observações não são incompatíveis, significando apenas que a energia das ligações π é menor que a energia das ligações sigma correspondentes, e que o aumento da primeira, provocado pela introdução no núcleo da piridina de substituintes electroattractores, não compensa a diminuição da segunda.

Quadro V.21

ADUCTOS DO DIACETIL-BIS(BENZOIL-HIDRAZINA) NÍQUEL (II) COM PIRIDINAS SUBSTITUÍDAS (ADUCTOS 1:2)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log \beta_2$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log \beta_2$	S_f	σ'
H	5,21	3,78	0	0	0	0
3-CH ₃	5,67	3,90	+0,46	+0,12	-0,80	-0,08
4-CH ₃	6,02	4,45	+0,81	+0,67	-0,95	-0,14
3,4-CH ₃	6,48	4,56	+1,27	+0,78	-1,76	-0,21
3,5-CH ₃	6,14	3,90	+0,93	+0,12	-1,74	-0,16
4-C ₂ H ₅	6,03	4,65	+0,82	+0,87	-0,77	-0,14
3-NH ₂	6,04	4,08	+0,83	+0,30	-1,36	-0,14
4-NH ₂	9,12	5,60	+3,91	+1,82	-6,00	-0,65
3-CN	1,35	1,74	-3,86	-2,04	+5,68	+0,64
3-OCOCH ₃	3,09	2,89	-2,12	-0,89	+3,35	+0,35
4-OCOCH ₃	3,49	2,54	-1,72	-1,33	+2,11	+0,28
3-Cl	2,81	2,36	-2,40	-1,42	+3,38	+0,40

Características das correlações:

ρ (espécies HL) = -6,01

ρ' (aductos 1:2) = 4,31

r (coeficiente de correlação) = 0,990

Coeficiente de correlação teórico para $N-2=10$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,828.

Deve ainda fazer-se uma observação acerca do cálculo dos valores de S_f neste sistema; na verdade, as constantes de formação dos aductos foram determinadas em benzeno e, logicamente, deveriam utilizar-se constantes de ionização dos iões piridínio determinadas no mesmo meio. Como não se conhecem estas constantes, utiliza-

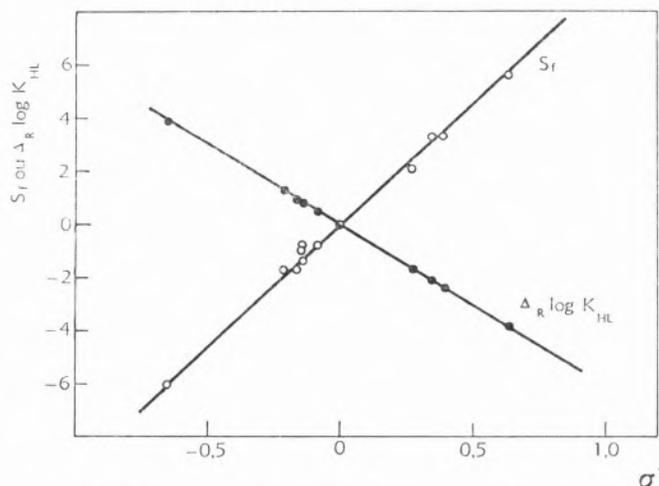


Fig. 17 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para aductos 1:2 do diacetil-bis (benzoil-hidrazina) níquel (II) com piridinas substituídas.

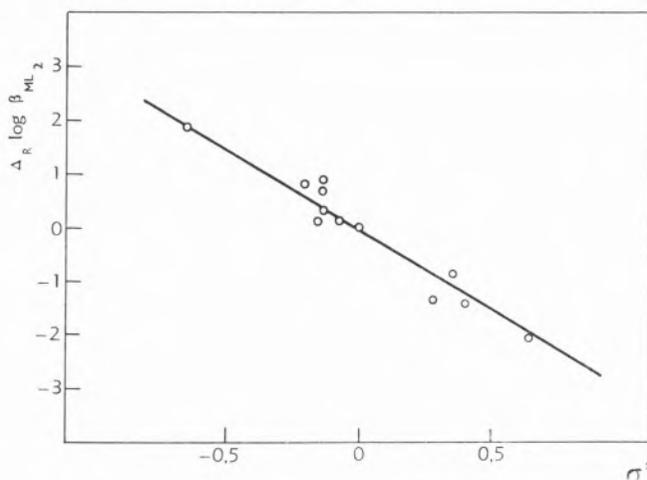


Fig. 18 — Correlação de $\Delta_R \log \beta_2$ com o parâmetro σ' para aductos 1:2 do diacetil-bis(benzoil-hidrazina)níquel (II) com piridinas substituídas.

ram-se os valores obtidos em meio aquoso, admitindo implicitamente que a passagem de um solvente para outro introduz um termo constante nos valores de $\log K_{HL}$, que se anula nas diferenças $\Delta_R \log K_{HL}$ (68). Se assim não for, e uma vez que se obtém uma boa correlação de S_f com σ' , terá de dar-se uma variação de $\log K_{HL}$, proporcional aos próprios valores de $\log K_{HL}$, hipótese menos admissível que a primeira. Outra observação de interesse refere-se à utilização do parâmetro S_f ; de facto, neste exemplo, a reacção real não envolve espécies HL, e pode tomar-se a série de reacções $Ni(DBH) + 2L \rightleftharpoons Ni(DBH) \cdot 2L$ como a série B na dedução anterior (v. alínea 5.2), o que dá lugar à equação $\Delta_R \log \beta_2 = 2 \rho' \sigma'$.

Na fig. 18 pode apreciar-se que se obtém, de facto, uma boa correlação linear entre $\Delta_R \log \beta_2$ e σ' , o que não acontece nos casos em que as reacções reais envolvem espécies HL e as constantes de estabilidade são determinadas a partir do estudo dos equilíbrios respectivos.

Exemplo n.º 16: Aductos da mesoporfirina-ferro (II) com piridinas substituídas

A hemoglobina, a clorofila, a vitamina B_{12} e outras substâncias de igual interesse biológico possuem como parte integrante das respectivas moléculas um verdadeiro complexo, em que o elemento central (ferro, magnésio e cobalto, nos exemplos citados) é forte-

mente coordenado por um ligando macrocíclico tetrapirrólico. Esse complexo é quadrangular plano e tem a propriedade de se associar a outros ligandos que ocupam a quinta e sexta posição de coordenação do metal na direcção perpendicular àquele plano. Julga-se mesmo que o comportamento biológico das hemoproteínas e, provavelmente, da clorofila e da vitamina B_{12} , está ligado a este tipo de associação, envolvendo a formação de uma ligação química entre o metal complexado e um átomo coordenante da parte proteínica das moléculas; na hemoglobina, por exemplo, crê-se que se trata de um átomo de azoto do núcleo iminazólico da histidina, componente da parte proteica (globina) que se liga ao complexo de ferro (II) com a protoporfirina (heme).

A sexta posição de coordenação pode ser ocupada por outro átomo doador da mesma proteína ou de outra molécula, em geral pequena, como a água, o oxigénio, o óxido de carbono, etc.

A diversidade de funções daquelas substâncias deve estar relacionada com esta capacidade combinatória adicional das fracções metalo-orgânicas da sua estrutura, certamente devida ao tipo da configuração electrónica do metal complexado.

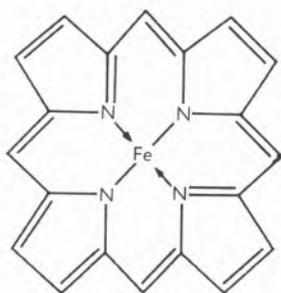
Têm sido feitos alguns estudos neste sentido, partindo de «modelos» das espécies naturais sem a parte proteica, isto é, de metal-porfirinas, em que se faz variar quer o elemento central, quer o tipo de porfirina; torna-se assim mais fácil estudar as tendências dos vários complexos para se associarem a novos ligandos,

uns doadores típicos, como a água, os álcoois, as aminas alifáticas, etc., e outros com a possibilidade de receber pares electrónicos do metal, como as piridinas, as quinolinas, o óxido de carbono, o oxigénio e outros.

Um sistema nestas condições é o complexo mesoporfirina-ferro (II), cuja estrutura pode representar-se por uma série de formas canónicas em ressonância, do tipo da adiante indicada.

Este composto, tal como os correspondentes de níquel (II), cobre (II), cobalto (II), manganês (II), prata (II) e ferro (III) é extremamente estável, e só com ácido sulfúrico concentrado se consegue dissociar (93). Tem, no entanto, uma elevada capacidade combinatória, associando-se a outros ligandos na direcção perpendicular ao plano da molécula, tal como acontece com a fracção complexa da hemoglobina de que é modelo.

LOWE e PHILLIPS (94) estudaram este comportamento, verificando uma particular afinidade para ligandos com carácter receptor, entre os quais as piridinas e o ião cianeto.



Complexo mesoporfirina-ferro (II)

Assim, os valores de $\log \beta_2$ para a associação do complexo ferro (II)-éster dimetilico da mesoporfirina com a 4-aminopiridina com a 4-cianopiridina são, respectivamente, 4,0 e 5,8, embora a primeira ($\log K_{HL} = 9,12$) seja um doador muito mais poderoso que a segunda ($\log K_{HL} = 1,86$).

É claro que a estabilidade dos complexos depende tanto das propriedades receptoras do ligando como das suas propriedades doadoras e um método de estudo das reacções de complexação envolvendo o uso de parâmetros relacionados com as duas tendências, como é o caso do nosso factor S_f , tem aqui especial interesse.

No quadro V.22 apresentamos os cálculos para uma série de bi-actos de ferro (II)-éster dimetilico da me-

soporfirina com piridinas substituídas, cujas constantes de formação foram determinadas por LOWE e PHILLIPS (94).

Na fig. 19 pode apreciar-se a excelente correlação linear entre S_f e σ' , confirmada pela comparação entre os coeficientes de correlação experimental e teórico.

Obtém-se neste caso $\rho' = 6,56$ e, portanto, superior em valor absoluto a ρ , que é, como nos primeiros exemplos e nos dois precedentes, igual a 6,01. Já no caso dos complexos de cobre (II) com ácidos benzóicos substituídos tivemos ocasião de salientar que este facto indica a predominância energética de ligações π metal-ligando nos complexos.

Na verdade, as reacções de complexação correspondem ao esquema



e ρ' só pode ser maior que ρ , em valor absoluto, se $\Delta_R \log \beta_{ML_p}$ tiver sinal contrário a $\Delta_R \log K_{HL}$; como a reacção de formação das espécies HL ($\text{H} + \text{L} \rightleftharpoons \text{HL}$) é favorecida por substituintes que aumentam a densidade de carga no centro reaccional e dificultada por aqueles que diminuem a densidade de carga nesse centro, segue-se que na reacção de formação das espécies ML ($\text{M} + \text{L} \rightleftharpoons \text{ML}$) dar-se-á exactamente o

Quadro V.22

ADUCTOS DO COMPLEXO FERRO (II)-ÉSTER DIME-
TÍLICO DA MESOPORFIRINA COM PIRIDINAS SUBS-
TITUÍDAS (ADUCTOS 1:2)

Substituinte	$\log K_{HL}$	$\log \beta_2$	$\Delta_R \log K_{HL}$	$\Delta_R \log \beta_2$	S_f	σ'
H	5,21	4,6	0	0	0	0
3-NH ₂	6,04	4,2	+0,83	-0,4	-2,1	-0,14
4-NH ₂	9,12	4,0	+3,91	-0,6	-8,4	-0,65
3-CN	1,35	5,1	-3,86	+0,5	+8,2	+0,64
4-CN	1,86	5,8	-3,35	+1,2	+7,9	+0,55
3-CH ₃	5,67	5,2	+0,46	+0,6	-0,3	-0,08
4-CH ₃	6,03	5,5	+0,82	+0,9	-0,8	-0,14

Características das correlações:

$$\rho \text{ (espécies HL)} = -6,01$$

$$\rho' \text{ (aductos 1:2)} = 6,56$$

$$r \text{ (coeficiente de correlação)} = 0,996$$

Coefficiente de correlação teórico para $N=2=5$ graus de liberdade, a um nível de significância de 99,9% = 0,951.

contrário, o que só é possível se existirem ligações π entre M e L, sendo a sua energia superior à energia das ligações sigma ligando-metal.

É o caso do exemplo que estamos tratando, a confirmar a ideia já exposta por FALK e PHILLIPS com base em argumentos de outra natureza (93).

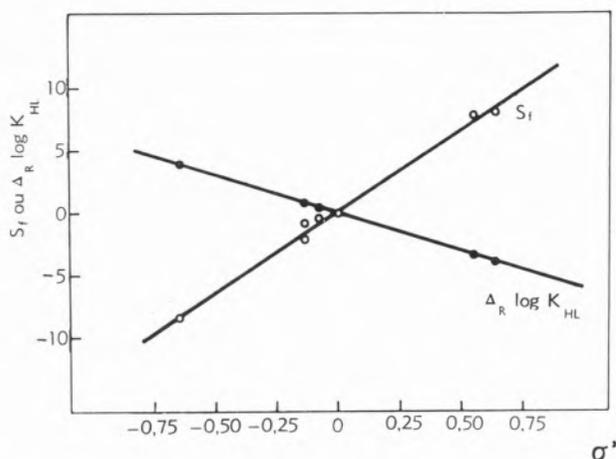


Fig. 19 — Correlações de S_f e $\Delta_R \log K_{HL}$ com o parâmetro σ' para aductos 1:2 do complexo éster dimetilico da mesoporfirina-ferro (II) com piridinas substituídas.

O que se passa neste sistema deverá passar-se na hemoglobina natural, uma vez que o iminazol é também um receptor π , e, como consequência da interacção entre orbitais d_{xz} ou d_{yz} do metal com orbitais antiligantes daquele núcleo, ele deverá ser perpendicular ao plano da unidade «heme». É de crer que este facto tenha uma influência considerável no mecanismo das reacções biológicas em que a hemoglobina intervém, pois sabe-se que alguns aspectos do comportamento desta substância dependem da sua estereoquímica particular (93).

Este exemplo ilustra bem o interesse que o estudo dos agentes complexantes e dos equilíbrios químicos em solução está a suscitar na bioquímica actual; são mesmo de prever algumas espectaculares realizações, derivadas da utilização neste domínio das técnicas e conceitos característicos da moderna química analítica.

5.4 — INTERCONVERTIBILIDADE DAS EQUAÇÕES

$$S_f = p \rho' \sigma' \quad E \quad \text{LOG } K_{ML} = a \text{ LOG } K_{HL} + b$$

A utilidade da equação $S_f = p \rho' \sigma'$ foi posta em dúvida por F. ROSSOTTI (95), com base no argumento

de que não apresenta vantagens apreciáveis em relação à equação $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$, de uso mais geral.

É evidente que a maior ou menor generalidade de $S_f = p \rho' \sigma'$ depende apenas do conhecimento dos parâmetros dos substituintes necessários para a correlação; de resto, as equações em causa são interconvertíveis, como facilmente se pode verificar; consideremos para isso as expressões

$$\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$$

$$\log K_{ML_0} = a \log K_{HL_0} + b \quad \text{V.32}$$

Subtraindo membro a membro, obtém-se

$$\log K_{ML} - \log K_{ML_0} = a (\log K_{HL} - \log K_{HL_0})$$

ou

$$\Delta_R \log K_{ML} = a \Delta_R \log K_{HL} \quad \text{V.33}$$

Subtraindo $\Delta_R \log K_{HL}$, a ambos os membros na equação V.33, fica

$$\Delta_R \log K_{ML} - \Delta_R \log K_{HL} = (a - 1) \Delta_R \log K_{HL} \quad \text{V.34}$$

O primeiro membro desta equação é o factor S_f ; por outro lado, identificando $\Delta_R \log K_{HL}$ com o produto $\rho \sigma'$ obtém-se

$$S_f = (a - 1) \rho \sigma' \quad \text{V.35}$$

que corresponde à equação $S_f = \rho' \sigma'$, sendo $(a - 1) \rho = \rho'$. Para o caso de complexos ML_p estabelecer-se-ia análogamente uma equação com a forma

$$S_f = (a - p) \rho \sigma' \quad \text{V.36}$$

correspondendo a $S_f = p \rho' \sigma'$, sendo, portanto,

$$(a - p) \rho = p \rho' \quad \text{V.37}$$

e

$$a = p \left(1 + \frac{\rho'}{\rho} \right) \quad \text{V.38}$$

Nestas condições, poderia, em princípio, esperar-se que tanto a equação $S_f = p \rho' \sigma'$ como $\log \beta_{ML_p} = a \log K_{HL} + b$

puêdesse aplicar-se indiferentemente aos mesmos exemplos, afirmando ROSSOTTI (95) não ver particular vantagem na utilização da primeira.

Na realidade não é assim; é certo que, sempre que a equação $\log \beta_{ML,p} = a \log K_{HL} + b$ se verifica, também $S_f = p \rho' \sigma'$ se verifica, se se conhecerem os valores do parâmetro σ' , mas a inversa não é verdadeira, conforme se pode apreciar na fig. 20, em que se apresenta a correlação de $\log \beta_2$ com $\log K_{HL}$ para os aductos do complexo ferro (II) — mesoporfirina com piridinas substituídas (exemplo n.º 16).

O resultado obtido não permite sequer referir a existência de qualquer correlação e o cálculo do coeficiente de correlação $r = 0,674$ confirma esta ideia (comparar com o coeficiente de correlação teórico para 5 graus de liberdade a um nível de significância de apenas 95 %, que é 0,707).

No entanto, com este mesmo exemplo obtivemos nós uma excelente correlação linear entre S_f e σ' , com $r = 0,996$; por outro lado, o valor do coeficiente angular a calculado pelo método dos mínimos quadrados é $-0,17$, coincidindo rigorosamente com o obtido a partir da equação $a = p \left(1 + \frac{\rho'}{\rho} \right)$, utilizando os valores de ρ' e ρ determinados no presente trabalho.

O mesmo se verifica nos restantes exemplos examinados anteriormente; em todos eles a correlação de S_f com σ' é melhor que a de $\log K_{ML}$ com $\log K_{HL}$ e os valores de a calculados a partir da nossa equação V.38

coincidem rigorosamente com os obtidos aplicando o método dos mínimos quadrados aos pares $\log K_{ML}$ — $\log K_{HL}$.

A razão desta anomalia reside, em parte, no facto de a ser uma constante «composta» (o que só se evidencia após o nosso tratamento do problema), tornando-se muito sensível a erros experimentais quando ρ e ρ' são da mesma ordem de grandeza. Neste caso, em virtude de V. 38, o valor de a será próximo de zero, e isto verifica-se quando a formação de ligações π começa a tornar-se importante; nesta zona a utilização da equação $S_f = p \rho' \sigma'$ oferece, assim, inegáveis vantagens.

Verifica-se ainda, mesmo que ρ e ρ' não tenham valores muito semelhantes, que a correlação de S_f com σ' é geralmente melhor que a de $\log K_{ML}$ com $\log K_{HL}$; não sabemos explicar concretamente a razão de ser desta disparidade, mas julgamos que se deve, possivelmente, a uma compensação de erros, resultante de se utilizarem no nosso método constantes de equilíbrio de reacções *reais* de complexação, que podem traduzir-se pelo esquema reaccional tantas vezes repetido: $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + p H$.

A crítica apresentada por ROSSOTTI é, pois, desmentida pelos factos e não pode ser considerada pertinente.

Por outro lado, a equação $S_f = p \rho' \sigma'$ foi deduzida em bases termodinâmicas e a sua verificação inclui as reacções de complexação dentro do grupo geral das reacções que seguem a equação de HAMMETT. Não está

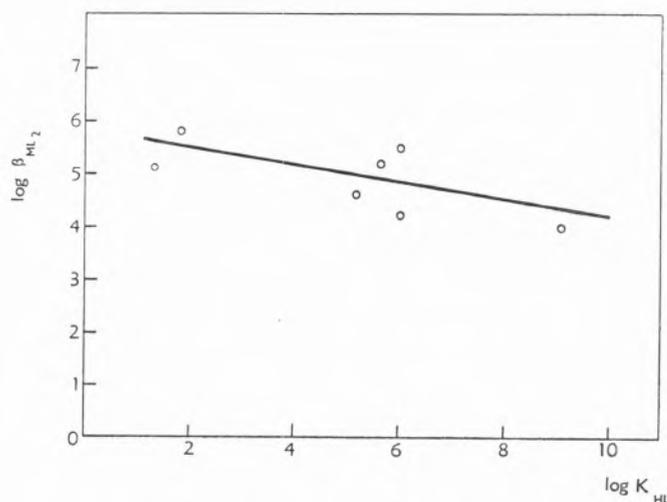


Fig. 20 — Correlação de $\log \beta_2$ com $\log K_{HL}$ para os aductos 1:2 do complexo éster dimetilico da mesoporfirina-ferro (II) com piridinas substituídas.

no âmbito deste trabalho nem é possível ainda discutir as vantagens desta generalidade de comportamento, mas é de crer, tal como em muitos outros casos, que futuros investigadores neste domínio tirem dela as devidas ilacções. De qualquer modo, deu-se já conta de uma aplicação de interesse: a previsão da ocorrência de ligações π metal-ligando em complexos, a partir dos valores das respectivas constantes de estabilidade. Sob o ponto de vista prático, a equação $S_f = p \rho' \sigma'$ tem um interesse análogo ao da equação $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$, permitindo prever quantitativamente constantes de equilíbrio desconhecidas; neste aspecto é, porém, de maior confiança, como se infere da discussão anterior.

O parâmetro σ' obtém-se facilmente a partir de duas determinações de constantes de equilíbrio e, dada a simplicidade dos sistemas envolvidos, é provável que possa vir a ser calculado com base em considerações teóricas.

A acumulação de dados experimentais e a efectivação deste cálculo constituem um programa de trabalho de mutuo interesse para os anos que se seguem.

CAPÍTULO VI

UTILIZAÇÃO DA EQUAÇÃO $S_f = p \rho' \sigma'$ NA PREVISÃO DA OCORRÊNCIA DE LIGAÇÕES π METAL-LIGANDO

Os exemplos estudados no capítulo anterior permitem tirar algumas conclusões de interesse acerca do problema da previsão da ocorrência de ligações π metal-ligando a partir de valores de constantes de estabilidade.

Realmente, à excepção dos derivados do ácido nitrilotriacético, todos os restantes ligandos utilizados podem receber pares electrónicos em orbitais vagos de diversos tipos, isto é, podem actuar como receptores π , e, embora o grau de formação destas ligações possa às vezes ser reduzido, existe já um conjunto de dados experimentais que não deixa dúvidas sobre a sua existência. A posição e o tipo dos substituintes nestes ligandos fazem variar a densidade de carga no centro reaccional e condicionam, assim, a formação tanto das ligações sigma ligando-metal como das ligações π metal-ligando; é óbvio que os substituintes que diminuem aquela densidade de carga devem facilitar a doação de electrões

por parte do metal, aumentando a energia das ligações π ; no entanto, esta diminuição da densidade de carga reduz também a energia das ligações sigma ligando-metal, pelo que as constantes de estabilidade individuais dos complexos, sendo afectadas em sentidos contrários, não dão, por si só, indicações seguras a respeito da intensidade dos efeitos operantes na reacção de complexação.

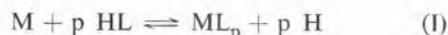
O problema pode, porém, como vimos, ser abordado de um modo diferente, aplicando a equação $S_f = p \rho' \sigma'$ e analisando os valores resultantes para o parâmetro ρ' : se $\rho' > 0$, a reacção de complexação é favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional; se $\rho' < 0$, a reacção é favorecida pelo aumento da densidade de carga no centro reaccional.

Inicialmente, interpretámos o facto de se obter $\rho' > 0$ para diversos exemplos estudados como significando que os complexos ML_p eram estabilizados preferencialmente por ligações π metal-ligando, mas reconhecemos depois que esta interpretação não era correcta, tendo tido ocasião de corrigi-la num recente congresso sobre a química dos compostos de coordenação (76).

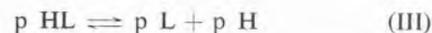
Mais tarde ainda, YINGST e MC DANIEL (83) criticaram também a nossa interpretação inicial, apresentando exemplos de sistemas em que a formação de ligações π é impossível mas em que as correlações obtidas têm valores de ρ' positivos. Esta preocupação mostra que, tal como nós, estes autores não se aperceberam que o que estava fundamentalmente incorrecto não era a interpretação em si, mas o significado do factor S_f . Na realidade, este parâmetro é definido como uma diferença:

$$S_f = \Delta_R \log \beta_{ML_p} - p \Delta_R \log K_{HL}$$

e é proporcional à variação de energia livre na reacção



O facto de ρ' ser positivo resulta apenas da circunstância de existirem dois equilíbrios sobrepostos nesta reacção:



Ora a *ionização* do ligando HL — reacção (III) — é favorecida pela *diminuição* da densidade de carga no

centro reaccional e corresponde a uma correlação da respectiva constante de ionização com σ' de coeficiente angular ρ positivo.

Nestas condições, se a reacção hipotética (II) for também favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional (caso em que a doação de electrões do metal ao ligando é facilitada), o coeficiente angular da correlação de S_f com σ' será realmente positivo, mas *maior* que ρ ; se, pelo contrário, a reacção (II) for favorecida pelo aumento da densidade de carga no centro reaccional (o que não quer dizer que não existam ligações π metal-ligando, mas sim que a energia destas é menor que a energia das ligações sigma ligando-metal), então o coeficiente angular ρ' será, na maioria dos casos, positivo, mas *menor* que ρ .

Por outro lado, quanto mais polarizante for o ião metálico maior será o termo $\Delta_R \log \beta_{ML_p}$ e menor será o valor de ρ' (v. exemplos n.ºs 8 a 12); se o ião metálico for mais polarizante que o protão poderá mesmo ter-se $\rho' < 0$. Quer dizer: *o valor de ρ' só poderá tomar-se como indicativo da ocorrência de ligações π metal-ligando quando for positivo e maior, em valor absoluto, que ρ* . Nessas condições, a razão ρ'/ρ ou, preferivelmente, $(\rho' - \rho)/\rho$, pode tomar-se como medida da energia destas ligações.

Nos restantes casos já nada pode afirmar-se, mas é evidente que, tratando-se de um metal bastante polarizante, quanto menor for a diferença entre ρ e ρ' maior será a probabilidade da existência de ligações π (v. exemplo n.º 14). Como consequência, sempre que a ordem normal da estabilidade crescente dos complexos dos diversos metais não coincida com a diminuição do valor de ρ' , é bastante provável que as alterações se devam à ocorrência daquelas ligações, embora esta verificação não seja, só por si, argumento suficiente para se formularem conclusões definitivas sobre este problema.

Note-se que estamos a admitir, implicitamente, que podemos utilizar valores de constantes de estabilidade (e, portanto de energias livres reaccionais) para formular hipóteses sobre a energia das ligações químicas.

Já antes fizemos algumas considerações a este respeito e concluímos que era uma atitude lícita tratando-se de reacções isoentrópicas ou de reacções em que exista uma dependência linear entre os valores de ΔH° e os valores de ΔS° . O factor S_f , aplicado a reacções $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + p H$, é especialmente favorável,

pois estas reacções são frequentemente isoentrópicas. Com efeito

$$\begin{aligned} S_f &= \Delta_R \log K_{ML_p} - p \Delta_R \log K_{HL} \\ 2,303 RT S_f &= RT \left(\ln \frac{\beta_p^{ML_p}}{(K_{HL})^p} - \ln \frac{\beta_p^{ML'_p}}{(K_{HL}')^p} \right) = \\ &= -\Delta G_{ML_p}^\circ + p \Delta G_{HL}^\circ + \Delta G_{ML'_p}^\circ - p \Delta G_{HL'_p}^\circ = \\ &= (\Delta H_{ML'_p}^\circ - \Delta H_{ML_p}^\circ) + p (\Delta H_{HL}^\circ - \Delta H_{HL'}^\circ) - \\ &- T [(\Delta S_{ML'_p}^\circ - \Delta S_{ML_p}^\circ) - p (\Delta S_{HL}^\circ - \Delta S_{HL'}^\circ)] \end{aligned}$$

A expressão contida entre colchetes, que nos dá a diferença entre as variações de entropia da reacção correspondente ao ligando não substituído e da reacção correspondente ao ligando substituído, é, na grande maioria dos casos, constante, e provavelmente nula quando $p=1$ (1b, 31-33). Isto significa que as diferenças de valores de ΔG° , medidas pelo factor S_f , são proporcionais às diferenças de valores de ΔH° , e, portanto, pode tomar-se o valor de ρ' como argumento para hipóteses sobre as ligações químicas entre metais e ligandos nas reacções de complexação, e em particular como indicativo da ocorrência de ligações π , sempre que seja, em valor absoluto, maior que ρ .

Em relação aos exemplos estudados no presente trabalho, só em dois sistemas parece poder concluir-se pela presença de ligações π : o dos complexos de cobre (II) com ácidos benzóicos (exemplo n.º 6) e o dos aductos de ferro (II) — mesoporfirina com piridinas (exemplo n.º 16); assim mesmo, ao primeiro destes foram postas algumas objecções com base em presumíveis erros na estruturação do cálculo das respectivas constantes de estabilidade (83).

Nos outros casos haverá que procurar evidência experimental de outra natureza para concluir se envolvem ou não a formação de ligações π metal-ligando; em princípio, é natural que assim aconteça, pois, como dissemos, à excepção dos derivados do ácido nitrilotriacético, todos os ligandos em causa são receptores potenciais, ainda que não muito fortes (25, 96). Por outro lado, a formação destas ligações não depende só do tipo de ligando receptor, mas também do metal

e de outros elementos que a ele estejam ligados; assim, no caso dos complexos de aminas heterocíclicas conjugadas, como a 1,10-fenantrolina e o 2,2-dipiridil, por exemplo, parece não haver dúvidas sobre a retrodoação de electrões do metal ao ligando (97), mas já nos complexos de piridinas simples o acordo não é uniforme e acontece até que observações experimentais idênticas são interpretadas de modo diverso por diferentes investigadores (98, 99).

Trabalhos recentes de NELSON e col. parecem, no entanto, demonstrar que, nestes casos, existem realmente ligações do tipo $d_{\pi} - \pi_{\pi}^*$, mas que o grau de retrodoação de electrões do metal depende da natureza de outros ligandos aniônicos presentes no complexo (100-102).

Assim, para reacções do tipo $\text{CoL}_2\text{X}_2 + 2\text{L} \rightleftharpoons \text{CoL}_4\text{X}_2$, em que L representa uma piridina substituída e X um doador aniônico, a relação K_I/K_{L_0} aumenta quando se substitui o ligando X por outro com maior capacidade doadora, se L for melhor receptor π que L_0 (100, 101). Este facto só se pode explicar em termos de doação de electrões d do cobalto a orbitais antiligantes vagos das piridinas e pode mesmo estabelecer-se uma ordem de capacidade receptora para estes ligandos; segundo NELSON e col. essa ordem deverá ser isoquinolina \gg piridina $<$ 4-alquilpiridina $<$ 3-alquilpiridina $<$ 3,4 lutidina $<$ 3,5 lutidina.

Estas conclusões estão de acordo com a distribuição de carga na molécula das várias piridinas por efeito da retrodoação de electrões do metal (102, 103) mas, contrariamente ao que os autores afirmam (102), parece existir uma nítida influência da basicidade destes ligandos. Assim, quando X é o ião SCN^- , é perfeitamente possível estabelecer uma relação entre o nosso factor S_f para a reacção $\text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_2 + 2\text{HL} \rightleftharpoons \text{Co}(\text{SCN})_2\text{L}_4 + 2\text{H}$ e o parâmetro σ' efectivo para os diversos substituintes; o valor de ρ' é superior a ρ , demonstrando que existe de facto uma estabilização preferencial por formação de ligações π metal-ligando. Julgamos que este comportamento deve ser geral e o facto de não se verificar satisfatoriamente quando X é o ião Cl^- resultará de erros experimentais na determinação das constantes; o valor de ρ' seria maior neste caso, de acordo com a teoria, e os valores disponíveis parecem confirmá-lo. Nestas condições, o aumento da relação K_I/K_{L_0} , utilizado por NELSON e col., é medido pela diferença $S_f(\text{Cl}^-) - S_f(\text{SCN}^-)$, com o que se consegue uma notável uniformização de critérios e uma perfeita identidade de conclusões.

A ideia do reforço do carácter doador dos metais pela coordenação de ligandos aniônicos é bastante sugestiva e lógica, na medida em que tanto a acumulação de carga no elemento central como a proximidade de um grupo carregado negativamente devem promover o «escoamento» dos electrões pelo único processo teoricamente previsível: a doação de pares electrónicos a ligandos receptores.

É possível que seja esta a razão pela qual o comportamento dos aductos de ferro (II) - mesoporfirina é concludente, enquanto que os exemplos de complexos simples das piridinas nada deixam prever; por outro lado, não pode deixar de verificar-se a influência decisiva do tipo de elemento central, justificando que no caso dos aductos do acetilacetato de cobre (II) (exemplo n.º 14) e do diacetil-bis(benzoil-hidrazina)-níquel (II) (exemplo n.º 15) não se observe idêntico comportamento. Estes resultados estão de acordo com a ideia de WILLIAMS (24) de que o ferro (II) é o doador mais potente da primeira série de transição, pelo menos no grupo dos iões bivalentes.

Sob o ponto de vista da demonstração da ocorrência de ligações π metal-ligando a partir de valores de constantes de estabilidade, julgamos não ser possível ir muito mais longe; a acumulação de dados experimentais e a sua interpretação em termos dos conceitos aqui desenvolvidos parecem-nos os objectivos imediatos de maior interesse. No seu aspecto teórico, porém, o problema está ainda numa fase primária e há um longo caminho a percorrer até se poderem formular conclusões definitivas.

RESUMO

Após uma análise sumária de diversos aspectos relacionados com a interpretação das variações entálpicas e entrópicas nas reacções de complexação, discute-se o problema das ligações π metal-ligando, revendo o tipo de evidência experimental que tem sido apresentada a seu favor. Analisam-se os diferentes factores que contribuem para a formação destas ligações e a possibilidade de demonstrar a sua ocorrência em complexos a partir dos valores das constantes de estabilidade respectivas.

Expõem-se em seguida os fundamentos da teoria das «correlações termodinâmicas de energia livre», verificando-se que podem obter-se correlações lineares entre as variações das energias livres reaccionais causadas pela mudança de substituintes se determinadas hipóteses limitativas forem obedecidas, o que pode traduzir-se pela expressão geral $\Delta_R \Delta G_B^0 = \rho \Delta_R \Delta G_A^0$, relativa a duas séries de reacções A e B.

Examinam-se depois os vários tipos de efeitos causados por substituintes em núcleos aromáticos e descreve-se o método seguido por HAMMETT para estabelecer a sua equação $\Delta_R \log K = \rho \sigma$. Verifica-se que esta equação é um caso particular da expressão geral das correlações termodinâmicas de energia livre e discutem-se as definições dos parâmetros ρ e σ ; relacionam-se os valores de σ com os efeitos indutivo e de ressonância dos substituintes e salienta-se a correspondência entre o sinal e o valor de ρ e o tipo de mecanismo reaccional operante na reacção considerada. Analisam-se também as correlações que se obtêm no caso de existirem mecanismos simultâneos independentes.

Apresentam-se em seguida algumas equações formalmente análogas à equação de HAMMETT — que podem considerar-se casos particulares de uma equação de HAMMETT generalizada —, nas quais, em vez do parâmetro σ definido por este autor, se utilizam conjuntos diferentes, designados pelos símbolos σ^+ , σ^- , σ^o (ou σ^H) e σ^* ; os dois primeiros são válidos para substituintes susceptíveis de provocar efeitos de conjugação directa com o centro reaccional, os dois seguintes para substituintes que não originam qualquer conjugação desse tipo e o último para substituintes em compostos alifáticos.

Finalmente, discute-se a aplicação da equação de HAMMETT (generalizada) às reacções de complexação, deduzindo-se as expressões adequadas a este caso. Introduce-se para tal um novo parâmetro, que se designa por «factor de estabilização» S_f , e que mede a estabilidade relativa das espécies ML e HL quando nas respectivas reacções de formação se modifica um substituinte no ligando L; este factor está relacionado linearmente com o parâmetro do substituinte, genericamente representado por σ' , por meio da equação $S_f = p \rho' \sigma'$ (ou $S_f = p \rho' \sigma'$ no caso de complexos ML_p), que é formalmente análoga à equação de HAMMETT. Apresentam-se em seguida dezasseis exemplos para os quais existem actualmente dados na literatura, verificando-se em todos uma excelente correlação linear entre o factor S_f e o parâmetro σ , adequado. Cada exemplo é analisado sumariamente, destacando-se o significado das correlações obtidas e alguns aspectos particulares do sistema considerado, para realçar a correspondência entre o sinal e o valor de ρ' e o mecanismo microscópico da reacção em causa. Treze destes exemplos envolvem reacções entre iões metálicos e diversos ligandos — piridinas, anilinas, fenóis, ácidos benzóicos, derivados do ácido fenilarsinadiacético e derivados do ácido nitrilotriacético; os restantes exemplos envolvem reacções de formação de aductos dos complexos planos bis(acetilacetona) cobre (II), diacetil-bis(benzoil-hidrazina)-níquel (II) e mesoporfirina dimetiléster-ferro (II) com piridinas substituídas.

Neste último caso chama-se a atenção para a analogia que o sistema apresenta com a hemoglobina natural, de que é modelo, e para o interesse que o estudo de sistemas deste tipo pode ter para o esclarecimento de certas reacções de natureza biológica. A análise dos resultados obtidos em todos estes exemplos permite verificar a generalidade da equação $S_f = p \rho' \sigma'$, com o que se consegue uma unidade formal das correlações de energia livre nas reacções de complexação e muitas outras reacções de índole completamente distinta. Por outro lado, as correlações obtidas dão indicações de muito interesse sobre os factores que influenciam as reacções consideradas; assim, os valores de $\rho' > 0$ indicam que a reacção $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + p H$ é favorecida pela diminuição da densidade de carga no centro reaccional; valores

de $\rho' < 0$ indicam que a reacção é favorecida pelo aumento de densidade de carga no centro reaccional. Na ausência de ligações π metal-ligando, o valor de ρ' diminui à medida que os complexos se tornam mais estáveis, verificando-se que existe uma relação linear entre ρ' e as energias de ionização dos metais complexados; nessas condições é sempre $\rho' \leq \rho$, em valor absoluto. Valores de $\rho' > \rho$ indicam que o complexo ML_p é estabilizado por ligações π metal-ligando e que a energia destas é superior à energia das ligações sigma ligando-metal; se isso não acontecer, obtém-se também $\rho' \leq \rho$, facto que, portanto, não pode ser tomado como provando a existência ou a ausência de ligações π . Refere-se, em todo o caso, que qualquer inversão na ordem de valores de ρ' , que deve decrescer à medida que o metal complexado se torna mais polarizante, poderá, em princípio, ser tomada como indicativa da existência daquelas ligações.

Conclui-se finalmente que, sob o ponto de vista prático e com vista à previsão de constantes de equilíbrio de reacções de complexação e de constantes de estabilidade de complexos, a equação proposta, $S_f = p \rho' \sigma'$, oferece vantagens em relação à equação tradicional $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$, sobretudo quando a ocorrência de ligações π metal-ligando tende a dar valores pequenos para a. Este é o caso de muitos reagentes de interesse analítico, pelo que a nova equação se reveste de particular interesse neste domínio.

BIBLIOGRAFIA

1. F. J. C. Rossotti, «Modern Coordination Chemistry», ed. J. Lewis e R. Wilkins, Interscience, London, 1960, Capítulo I, (a) p. 20, (b) pp. 22-25.
2. K. B. Yatsimirskii, «Advances in the Chemistry of Coordination Compounds», ed. S. Kirschner, Mac Millan Co., New York, 1961, p. 98.
3. F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **9**, 131 (1930).
4. F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **10**, 71, 76 (1930).
5. F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **11**, 741 (1931).
6. F. J. Garrick, *Phil. Mag.*, **14**, 914 (1932).
7. T. M. Dunn e D. S. Mc Clure, «Some aspects of crystal field theory», Harper & Row, New York, 1965, pp. 38-58 e 77-95.
8. H. J. Becher e J. Goubeau, *Z. Anorg. Chem.*, **268**, 131 (1952).
9. C. Barraclough, J. Lewis e R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3552 (1959).
10. H. B. Gray e C. J. Balhausen, *Inorg. Chem.*, **1**, 111 (1962).
11. L. Pauling, «The Nature of the Chemical Bond», Cornell Univ. Press, Ithaca, New York, 1939, p. 250.
12. G. M. Phillips, J. S. Hunter e L. E. Sutton, *J. Chem. Soc.*, 146 (1945).
13. M. Calvin e K. W. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.*, **67**, 2003 (1945).

14. Y. Syrkin e M. Dyatkyna, *Zh. Obshch. Khim.*, **16**, 345 (1946).
15. J. Chatt, *Nature*, **165**, 637 (1950).
16. J. Chatt e A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3061 (1951).
17. D. H. Bush, *J. Chem. Ed.*, **33**, 498 (1956).
18. J. Chatt, *J. Chem. Soc.*, 652 (1951).
19. J. Chatt, L. A. Duncanson e L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc.*, 4456 (1955).
20. L. Orgel, «Transition-metal Chemistry», Methuen, London, 1960, pp. 69-85.
21. K. B. Yatsimirskii e V. P. Vasil'ev, «Instability Constants of Complex Compounds», Pergamon Press, Oxford, 1960, p. 78.
22. H. M. N. H. Irving e R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 3192 (1953).
23. D. P. Craig e R. S. Nyholm, «Chelating Agents and Metal Chelates», ed. F. P. Dwyer e D. P. Mellor, Academic Press, New York, 1964, cap. II, p. 83.
24. R. J. P. Williams, *Disc. Farad. Soc.*, **26**, 123 (1958).
25. A. Ahrland, J. Chatt, N. Davies e A. Williams, *J. Chem. Soc.*, 264, 277, 1403 (1958).
26. D. E. Goldberg e W. C. Fernelius, *J. Phys. Chem.*, **27**, 1248 (1959).
27. W. D. Horrocks, Jr. e R. C. Taylor, *Inorg. Chem.*, **2**, 723 (1963).
28. J. J. R. Fraústo da Silva, Memória apresentada à Academia das Ciências, Lisboa, 1963.
29. «Stability Constants», The Chemical Society Special Publication N° 17, London, 1964.
30. D. L. Wright, J. H. Holloway e C. N. Reilley, *Anal. Chem.*, **37**, 884 (1965).
31. P. George, G. I. H. Hanania e D. H. Irvine, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1616 (1954).
32. P. George, G. I. H. Hanania e D. H. Irvine, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **75**, 759 (1956).
33. R. J. P. Williams, *J. Phys. Chem.*, **58**, 121 (1954).
34. J. J. R. Fraústo da Silva, «Studies on Metal Complexes», D. Phil. Thesis, Oxford, 1962.
35. H. M. N. H. Irving e J. J. R. Fraústo da Silva, *J. Chem. Soc.*, 945 e 1144 (1963).
36. J. J. R. Fraústo da Silva e A. Romão Dias, *Rev. Port. Química*, **8**, 1 (1966).
37. J. Leffler e E. Grunwald, «Rates and Equilibria of Organic Reactions», J. Wiley & Sons, New York, 1963, (a) p. 128, (b) p. 155.
38. R. J. Bruhlman e F. H. Verhoek, *J. Am. Chem. Soc.*, **70**, 1401 (1948).
39. A. E. Remick, «Electronic Interpretation of Organic Chemistry», J. Wiley & Sons, New York, 1949, cap. II.
40. A. E. Remick, *J. Chem. Phys.*, **9**, 653 (1941).
41. C. K. Ingold, «Structure and Mechanism in Organic Chemistry», Cornell Univ. Press, New York, 1953, cap. II.
42. A. V. Willi, *Chimia (Suíça)*, **13**, 257, 285 (1959).
43. J. D. Roberts e W. T. Moreland, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2167 (1953).
44. O. Exner e J. Jonás, *Collection Czech. Chem. Commun.*, **27**, 2296 (1962).
45. E. S. Gould, «Mechanism and Structure in Organic Chemistry», Holt, Rinehart & Winston, New York, 1959, p. 204.
46. C. A. Coulson, «Valence», Oxford Press, Oxford, 1961, p. 237.
47. C. Dickens e J. W. Linnett, *Quart. Rev. (London)*, **11**, 310 (1957).
48. J. Hine, «Physical Organic Chemistry», Mc. Graw Hill Book Co., New York, 1962, p. 92.
49. G. S. Hammond, «Steric effects in Organic Chemistry», J. Wiley & Sons, New York, 1956, cap. IX, p. 426.
50. J. Hine, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 1126 (1959).
51. R. W. Taft Jr., *J. Phys. Chem.*, **64**, 1805 (1960) e referências indicadas neste artigo.
52. J. R. Joy e M. Orchin, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 306 (1959).
53. H. H. Jaffé, *J. Chem. Phys.*, **21**, 415 (1953).
54. P. R. Wells, *Chem. Rev.*, **63**, 171 (1963).
55. F. G. Bordwell e G. D. Cooper, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1058 (1952).
56. R. W. Taft Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **79**, 1045 (1957).
57. H. C. Brown e Y. Okamoto, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 4979 (1958).
58. H. H. Jaffé, *Chem. Rev.*, **53**, 191 (1953).
59. H. van Bekkum, R. E. Verkade e B. M. Wepster, *Rec. Trav. Chim.*, **78**, 815 (1959).
60. R. W. Taft Jr. e I. C. Lewis, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 5343 (1959).
61. R. W. Taft Jr., S. Ehrenson, I. C. Lewis e R. E. Glick, *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 2209 (1953).
62. A. Bryson, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 4871 (1960).
63. M. M. Davis e H. B. Hetzer, *J. Res. Nat. Bur. Std.*, **60**, 569 (1958).
64. R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 3120 (1952).
65. R. W. Taft, Jr., *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 4231 (1953).
66. J. Bjerrum, *Chem. Rev.*, **46**, 381 (1950).
67. J. F. Duncan, *Analyst*, **77**, 530 (1952).
68. H. Irving e H. Rossotti, *Acta Chem. Scand.*, **10**, 72 (1956).
69. J. Jones, J. Poole, J. Tomkinson e R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc.*, 2001 (1958).
70. H. M. N. H. Irving e J. J. R. Fraústo da Silva, *Proc. Chem. Soc.*, 250 (1962).
71. J. F. Tate e M. Jones, *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 3024 (1961).
72. J. J. R. Fraústo da Silva e J. Gonçalves Calado, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 125 (1966).
73. A. Fischer, W. J. Galloway e J. Vaughan, *J. Chem. Soc.*, 3591 (1964).
74. V. V. Nalimov, «The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis», Pergamon Press, Oxford, 1963, p. 133.
75. R. K. Murmann e F. Basolo, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 3484 (1955).
76. J. J. R. Fraústo da Silva, «IX Conferência Internacional dos Compostos de Coordenação», St. Moritz (Suíça), Setembro, 1966.

77. J. Bjerrum, *Acta Chem. Scand.*, **18**, 843 (1964).
78. A. G. Desai e M. B. Kabadi, *J. Ind. Chem. Soc.*, **38**, 805 (1961).
79. A. G. Desai e M. B. Kabadi, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 1279 (1966).
80. L. Armeanu e C. Luca, *Z. Physik. Chem. (Leipzig)*, **214**, 81 (1960).
81. A. Albert e E. P. Serjeant, «Ionization Constants of Acids and Bases», Methuen, London, 1962.
82. W. May e M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 511 (1962).
83. A. Yingst e D. H. McDaniel, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **28**, 2919 (1966).
84. R. M. Milburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2064 (1956).
85. K. E. Jabalpurwala e R. M. Milburn, *J. Am. Chem. Soc.*, **88**, 3224 (1966).
86. H. M. N. H. Irving e M. Miles, *J. Chem. Soc. (A)*, 727 (1966).
87. J. J. R. Fraústo da Silva, «Estudos com Complexonas», Tese de Doutoramento, Lisboa, 1964, p. 36.
88. L. D. Pettit e A. Royston, «Proceedings IX International Conference on Coordination Chemistry», St. Moritz (Suíça), 1966, p. 99.
89. L. D. Pettit, «IX Conferência Internacional dos Compostos de Coordenação», St. Moritz (Suíça), Setembro, 1966.
90. W. May e M. Jones, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **25**, 507 (1963).
91. L. Sacconi e A. Vacca, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, em publicação.
92. L. Sacconi, G. Lombardo e P. Paoletti, *J. Chem. Soc.*, 848 (1958).
93. J. E. Falk e J. N. Phillips, «Chelating Agents and Metal Chelates», I. Dwyer e D. Mellor Academic Press, New York, 1964, cap. 10.
94. M. B. Lowe e J. N. Phillips, trabalho não publicado, cf. ref. 93, p. 458.
95. F. J. C. Rossotti, «IX Conferência Internacional dos Compostos de Coordenação», St. Moritz (Suíça), Setembro, 1966.
96. C. K. Jorgensen, «Inorganic Complexes», Academic Press, Londres, 1963, p. 71.
97. F. H. Burtall e R. S. Nyholm, *J. Chem. Soc.*, 3570 (1952).
98. D. P. Graddon e E. C. Watton, *Austral. J. Chem.*, **18**, 507 (1965).
99. H. S. Gill, R. H. Nuttal, D. E. Scaife e D. W. A. Sharp, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **18**, 79 (1961).
100. H. C. A. King, E. Koros e S. M. Nelson, *J. Chem. Soc.*, 5449 (1963).
101. S. M. Nelson e T. M. Shepherd, *Inorg. Chem.*, **4**, 813 (1965).
102. J. de O. Cabral, H. C. A. King, S. M. Nelson, T. M. Shepherd e (em parte) E. Koros, *J. Chem. Soc. (A)*, 1348 (1966).
103. J. de Oliveira Cabral, «Síntese e Estudo de Complexos Moleculares Mistos de Cobalto (II) com Halogéneos e Piridinas», Dissertação, Porto, 1965.

ABSTRACT

In the second part of this paper the application of a generalized HAMMETT equation to the complexation reactions is discussed. For complexes ML_p this equation takes the form $S_j = p\rho'\sigma'$, S_j being a function of the stability constants of the complexes HL and ML_p , which is known as «stabilization factor». Sixteen examples, for which there exists data in the literature are presented; in every case it was found that there was an excellent linear correlation between S_j and σ . These correlations provide useful information about the factors that influence the reactions being considered; thus, $\rho' > 0$ means that the $M + p HL \rightleftharpoons ML_p + pH$ reaction is favoured by the decrease of the density of charge in the reactional center and $\rho' < 0$, means that it is favoured by the increase in that density of charge. If $\rho' > \rho$, where ρ is the parameter of the correlation $\Delta_R \log K_{HL} = \rho \sigma$, the complex ML_p is stabilized by π -bonding; when $\rho' \leq \rho$ nothing can be concluded about the presence or absence of these bonds. The equation $S_j = p\rho'\sigma'$ offers advantages relatively to the traditional equation $\log K_{ML} = a \log K_{HL} + b$, especially if the occurrence of π bonds tends to give small values for a .



ACTUALIDADES

PRÉMIO NOBEL DE FÍSICA DE 1967

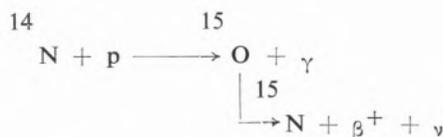
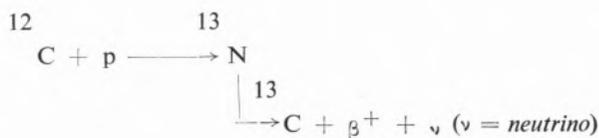
Se são por vezes discutíveis os Prémios Nobel em Letras, susceptíveis de condicionalismos vários, os mesmos prémios em Ciências são sempre atribuídos a cientistas de valor incontestável — assim, pelo menos, tem acontecido nos anos transactos.

Tanto em 1966 (Prof. A. KASTLER) como em 1967 (Prof. HANS BETHE), a escolha da Academia Sueca recaiu sobre físicos alsacianos, representando assim duas culturas de cujo «sinergismo em sistema homogéneo» podemos esperar sempre interessantes «produtos de reacção».

Hans Bethe, físico teórico, trabalhou até 1933 na Alemanha e desde 1937 que é catedrático da Universidade Cornell, dos Estados Unidos.

Sempre se tem dedicado ao estudo da Física dos Nucleídeos e partículas elementares em geral, o que se traduz, por exemplo, na fórmula de Bethe-Weizsacker para os núcleos atómicos e na de Bethe-Heitler para a «travagem» dos raios X.

O Prémio Nobel 1967 foi-lhe atribuído pelos seus trabalhos em moldes *quantitativos* acerca da produção de energia nas estrelas fixas e sobretudo no Sol. Já muito antes, Bethe formulou a hipótese segundo a qual quatro protões, produzidos em processos nucleares, seriam transformados num núcleo de hélio, com evidente libertação de muita energia. Seria produto intermédio uma partícula de deutério, pela fusão de um protão, transformado em neutrão, com outro protão. E não menos importante é outro processo formulado pelo mesmo cientista e por V. WEIZSACKER, processo esse que parte do carbono e finda no mesmo elemento, de modo que se estabelece um ciclo «eterno» segundo:



Bethe *calculou* agora que, nas condições térmicas do Sol (cerca de 15 000 000°C), apesar de ser necessário um período de milhões de anos para que o ciclo se complete, se obtém a actual energia radiante no Sol a partir das reservas materiais presentes. Os dois processos mencionados contribuiriam em iguais proporções para a produção daquela energia, mediante a fusão de hidrogénio solar com formação de hélio.

E parece que o hidrogénio armazenado no Sol ainda chega para mais 5 biliões de anos. Processos análogos realizar-se-iam em outras estrelas.

Infelizmente, estas e outras teorias, no cérebro humano, conduziram à bomba H.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

SOCIEDADE PORTUGUESA DE QUÍMICA E FÍSICA

NOVOS SÓCIOS

Foram admitidos os seguintes novos sócios efectivos da Sociedade Portuguesa de Química e Física:

Lic.^a MARIA JOAQUINA MARTINS MONIZ DE BETTENCOURT
Lic.^a MARIA HELENA PEREIRA DE FIGUEIREDO CARDOSO
Lic.^a MARIA TERESA LOUREIRO COSTA LIMA
Doutor VÍTOR MANUEL SIMÕES GIL
Lic.^o JOSÉ JOAQUIM CRISTINO TEIXEIRA DIAS
Lic.^a MARIA EMÍLIA TAVARES LOPES DE ANDRADE SARAIVA
Lic.^o JOSÉ LUÍS DE ANDRADE BISCAIA
Eng.^a PRAZERES MARIA NOBRE SEQUEIRA PIRES
Eng.^a MARIA CANDIDA BARRINHA LÓIA
Eng. JOSÉ MANUEL DOS SANTOS CERTAL
A. T. Q. MARIA MANUELA ASSUNÇÃO SEQUEIRA
Eng. MANUEL RASQUILHO RAPOSO
Eng. GIL PIRES MARTINS
Eng. MANUEL BESSA RIBEIRO
Lic.^o JAIME PEREIRA BRITO REBELO
Eng.^a MARIA HELENA VIANA DE MENDONÇA DIAS
Lic.^a MARIA MARGARIDA RAMALHO RIBEIRO DA COSTA
Doutor LÍCIO DA SILVEIRA GODINHO
Lic.^o JOÃO PIRES RIBEIRO
Lic.^a FERNANDA RAMOS NOGUEIRA DA SILVA
Lic.^a MARIA ISABEL DE MACEDO SANTOS
Lic.^a MARIA RITA FOLGADO FAZENDAS PISSARRA
Lic.^a ELINA DOUTEL DE PAULA MORAIS NEVES
Lic.^a ANA MARIA FÉLIX TRINDADE LOBO
Prof. LUÍS AIRES BARROS
Lic.^o EDUARDO JOÃO CARDOSO MARTINHO
Lic.^o JOSÉ FRANCISCO SALGADO

e os seguintes novos sócios estudantes:

RUI MANUEL DE CARVALHO GODINHO
FERNANDO COELHO PEDRO
ALBERTO ARMANDO C. CONCEIÇÃO CARNEIRO
MARIA ELISABETH DA SILVA FONSECA
MARIA ISABEL ALMEIDA FERRA
ANSELMO MARTINS ELIAS
MANUEL FERNANDO BAETA DO VALE-DOMINGUES
LÍDIA MIGUEL ROCHA CHUMBINHO
MARIA ZAIRA ROCHA SINDE CALDEIRA
LUÍS MANUEL PÊGO TODO BOM
ALBERTO ARMANDO CAPELAS DA CONCEIÇÃO CARNEIRO
MARIA EMÍLIA PORTO DE OLIVEIRA RODRIGUES
ANTÓNIO COUTINHO DA SILVEIRA RAMOS
FERNANDO DOS SANTOS MARQUES
MARIA EMÍLIA LIMA ALVES COSTA
JOSÉ MANUEL RICARDO COUCHINHO
MARIA GABRIELA DE FARIA MAURÍCIO
MARIA EVANGELINA DIAS GARÇÃO NUNES
ALBERTO CORREIA DIAS DE OLIVEIRA
JOÃO CARLOS RIBEIRO REIS
MARIA LUÍSA DE MELO BREYNER PAIS DE VASCONCELOS
MARIA RITA PAIS DE VASCONCELOS
JOAQUIM COTA DO AMARAL
ANA MARIA PAIS BRAGA
PEDRO PAULO DE FARIA
ANTÓNIO CARLOS DE OLIVEIRA FERREIRA
MARIA DOMETILA CARMO DE AZEVEDO MENESES
CLOTILDE PINA NEVES
RUI DANIEL PARDAL SANINA
MARIA EUGÉNIA LOPES SILVA VARELA
JOSÉ MANUEL DE CALDAS LIMA
JOSÉ MARQUES COELHO
JOSÉ DOMINGO VÁZQUEZ GONZÁLEZ
ANTÓNIO JOSÉ ANDRADE BORONHA
MARIA EMÍLIA LIMA COSTA
ORLANDO LOUZEIRO PIRES
ANTÓNIO SÉRGIO CURVELO GARCIA
VÍTOR MANUEL BOA ALMA TRIGO
JOSÉ MANUEL GARCIA MOREIRA
CARLOS ALBERTO PACHECO DA SILVA
MARIA ELVIRA DE OLIVEIRA
MATILDE DE MATOS FARIA
ROSA MARIA LEAL ESTEVES
PAULETTE LEONE GUINT SANTOS PEREIRA
MANUEL EDUARDO F. DE CARVALHO MARTINS
MARIA INÉS DIAS ALVES
MARIA MARGARIDA R. M. DE ANDRADE
EDUARDA NOGUEIRA PINTO BASTO
PEDRO LUÍS R. MOUZINHO FIGUEIREDO
LUÍSA MARIA DA SILVA FERREIRA GOUCHA
MARIA ODETE FERREIRA LUCAS
MARIA FRANCISCA NOBRE DE MATOS
MANUEL ROSA NUNES
ANALIDO ANICETO PINTO
JOSÉ RODRIGUES S. DE SOUSA RAMOS
VÍTOR MANUEL DE SOUSA RODRIGUES
JOÃO ANTÓNIO ALVES DOS SANTOS

JORGE MANUEL DOS REIS TEIXEIRA
 JORGE MANUEL RODRIGUES DE CARVALHO
 CARLOS MANUEL DUARTE DE OLIVEIRA
 ANTÓNIO JOÃO V. SIMÕES MONTEIRO
 JÚLIO GAMBOA FIGUEIRA
 HENRIQUE SOARES MENDES
 HÉRCULES DE MATOS SEQUEIRA TOMÉ
 MARIA PAULA FIGUEIREDO GIGANTE
 MANUEL JORGE HENRIQUE DE PINA
 EDUARDO RAUL LOPES RODRIGUES
 JOÃO CARLOS DUARTE DAVID
 ROSA MARIA XAVIER ALVES ROMÃO
 MARIA LUÍSA DOS SANTOS GARCIA
 CARLOS ALBERTO ANTUNES SILVÉRIO
 MARIA LEONOR P. TEIXEIRA DE AGUIAR
 MARIA LEONOR CARNEIRO BANDEIRA
 EMÍLIO BRANCO XAVIER
 JOÃO ANTÓNIO NOBRE PEREIRA GONÇALVES
 FERNANDO HUMBERTO MUGE
 JOSÉ JOÃO DE ALMEIDA BLASQUES
 VASCO MANUEL Q. PAMPULIM DOS SANTOS
 ANTÓNIO DUARTE LOURENÇO RODRIGUES
 RITA VIRGÍNIA DELGADO ANTÓNIO
 JOÃO PAULO VIEGAS ALEIXO
 JOÃO EDUARDO PINTO FERREIRA
 MARIA LUÍSA ELVAS PREZADO PIMENTA
 MARÍLIA DOS SANTOS MARTINS
 ADÉLIA DA CONCEIÇÃO PEREIRA
 DUNIA ROSALE ENTRUDO VIEGAS
 MARIA DA CONCEIÇÃO DA SILVA LOUREIRO DIAS

REUNIÕES INTERNACIONAIS

CONGRESSO DA CORROSÃO DE 1968

O congresso da corrosão de 1968, que se realizou nos dias 23 e 24 de Abril, em Francfort (Meno), foi o 34.º acontecimento promovido pela Federação Europeia da Corrosão.

O Congresso foi subordinado ao seguinte tema: «Os métodos químicos e físicos dos ensaios de corrosão».

Foram estudados os métodos de ensaio da corrosão e o seu valor com base nos dados científicos, que não são somente aplicáveis a um único caso, mas que elucidam acerca da termodinâmica e da cinética dos fenómenos da corrosão.

O tema do Congresso foi assim subdividido:

1. Métodos termodinâmicos químicos e electroquímicos
2. Métodos para análise da cinética da transformação dos materiais:
 - 2.1 — Métodos cinéticos electroquímicos
 - 2.2 — Métodos não electroquímicos
3. Alteração das propriedades físicas dos materiais devida à corrosão (nas superfícies e interior)

Fez-se também o estudo da aplicação dos métodos descritos aos problemas práticos.

Todas as informações podem ser pedidas a:

DECHEMA, Theodor Heuss — Allee 25, Frankfut (Main), Alemanha

REUNIÃO CONJUNTA (1968) DA CHEMICAL ENGINEERS E VERFAHRENS-INGENIEURE, SOBRE O TEMA:

THE ENGINEERING OF GAS/SOLID REACTIONS

Tem-se procurado desenvolver, nos últimos dez anos, na Alemanha Ocidental e em Inglaterra e de mútuo acordo, a melhor forma de preparar e utilizar os engenheiros químicos nestes dois países.

A fim de estimular a compreensão e cooperação neste campo, o *Verfahrenstechnische Gesellschaft im Verein Deutscher Ingenieure* e *The Institution of Chemical Engineers*, ambos membros da *European Federation of Chemical Engineering*, decidiram promover uma reunião conjunta em Brighton (Inglaterra), de 24 a 26 de Abril de 1968, subordinada ao tema:

The engineering of gas/solid reactions

Esta Reunião incluiu quatro simpósios, que trataram dos seguintes assuntos:

Simpósio n.º 1 — The characteristics of solid particles which are relevant to gas/solid reactions

Simpósio n.º 2 — The physical handling of gas/solid systems

Simpósio n.º 3 — The technical design and performance of industrial equipment

Simpósio n.º 4 — Experiences with the operation of industrial process equipment

Todas as informações sobre esta Reunião podem ser pedidas directamente a:

Mr. E. S. Sellers, C. Eng., M. I. Chem. E.,
 The Institution of Chemical Engineers,
 16, Belgrave Square, London, S. W. 1. — Inglaterra

SYMPOSIUM ON THE STRUCTURE AND CHEMISTRY OF SOLID SURFACES

Este simpósio terá lugar na cidade de Berkeley, Califórnia, de 17 a 21 de Junho de 1968.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Dr. C. V. Peterson, University of California, Inorganic Materials Research Division (Building 62, Room 205), Berkeley, California 94720, Estados Unidos da América.

2.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE A QUÍMICA DE COMPOSTOS ORGÂNICOS DE SILÍCIO

Este simpósio internacional realizar-se-á em Bordeaux (França) no mês de Julho de 1968.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Prof. R. Calas, Doyen de la Faculté des Sciences, Université de Bordeaux, Talence, Gironde, França.

2.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE QUÍMICA FARMACÊUTICA

Prevê-se a realização deste simpósio para o mês de Julho de, 1968, em Münster, Wf. (Alemanha).

O secretário-geral, Dr. R. Morf, prestará todas as informações aos interessados no referido simpósio.

O seu endereço é o seguinte:

Secretary General, Dr. R. Morf, c/o F. Hoffmann-La Roche & Co. Ltd., 4002, Basle, Suíça.

VTH INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON THE CHEMISTRY OF NATURAL PRODUCTS

Esta reunião terá lugar em Londres, no Imperial College of Science and Technology, durante o período de 8 a 13 de Julho de 1968.

Nesta reunião destacar-se-ão dez conferências, proferidas pelos seguintes cientistas:

Dr. C. B. Anfinsen (Estados Unidos da América)
 Prof. D. Arigoni (Suíça)
 Prof. T. Goto (Japão)
 Prof. H. H. Inhoffen (Alemanha)
 Dr. B. Keil (Checoslováquia)
 Prof. H. B. Khorana (Estados Unidos da América)
 Prof. E. Lederer (França)
 Prof. M. M. Shemyakin (Rússia)
 Prof. G. Stork (Estados Unidos da América)
 Prof. R. B. Woodward (Estados Unidos da América)

Estas conferências serão proferidas em inglês e publicadas mais tarde numa edição especial do jornal da IUPAC (*Pure and Applied Chemistry*).

A comissão organizadora do programa científico considerará as comunicações que lhe forem enviadas que tenham interesse especial dentro do ramo de Química dos produtos naturais. Os resumos deverão ser remetidos ao secretário até fins de Janeiro de 1968.

A mesma comissão está organizando secções independentes sobre os seguintes temas:

- A. Métodos físicos incluindo cristalografia com raios-X
- B. Compostos de ocorrência natural contendo metais
- C. Biossíntese
- D. Sistemas de proteínas e enzimas relacionadas com a Química orgânica
- E. Outras macromoléculas de importância biológica

As comunicações poderão ser apresentadas em qualquer língua; no entanto, os conferencistas deverão usar uma língua conhecida, pois que não haverá tradução simultânea. Toda a literatura sobre o simpósio será publicada em inglês.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

The Secretary, 5th International Symposium on the Chemistry of Natural Products, c/o The Chemical Society, Burlington House, London W. 1, Inglaterra.

8TH ANNUAL SUMMER SCHOOL IN INFRARED SPECTROSCOPY

14 A 26 DE JULHO DE 1968

A Unicam Instruments Ltd. realiza anualmente, desde 1961, estes cursos residenciais de Verão sobre espectroscopia com infravermelhos, que têm já uma excelente reputação como meio para iniciação no assunto.

Este ano, serão tratados os seguintes assuntos por conhecidos conferencistas e demonstradores de universidades e da indústria:

- Introdução à espectroscopia com infravermelhos e instrumentos com infravermelhos;
- Manuseamento de Amostras;
- Análise quantitativa;
- Interpretação do Espectro;
- Aplicações Inorgânicas;
- Técnicas Associadas (UV, N. M. R., Espectrometria de Massa);
- Reflectância Total Atenuada;
- Combinação da Cromatografia Gasosa e Espectroscopia com Infravermelhos.

Em complemento, serão efectuados trabalhos práticos sobre as seguintes técnicas:

- Polimento de rochas;
- Uso de células líquidas para amostras e soluções;
- Preparação de elementos Nujol;
- Preparação de discos alcalinos halogénios;
- Análise Quantitativa.

Este curso destina-se principalmente aos iniciados no campo da espectroscopia de infravermelhos, em especial aos que possuam experiência em química ou campos relacionados.

O custo deste curso é de 80 libras, incluindo acomodações, podendo quaisquer informações sobre o mesmo serem pedidas a:

Mr. J. E., Steward, Unicam Instruments Ltd., York Street, Cambridge.

CONFERÊNCIA DA SOCIETY FOR ANALYTICAL CHEMISTRY

Esta conferência realizar-se-á de 15 a 19 de Julho de 1968, em Nottingham (Inglaterra).

Informações:

Miss P. E. Hutchinson,
14 Belgrave Square, London S. W. 1, Inglaterra

REUNIÃO E SIMPÓSIO DA ASSOCIAÇÃO INTERNACIONAL DA GEOQUÍMICA E COSMOQUÍMICA

Estas duas reuniões realizar-se-ão em Praga (Checoslováquia), de 19 a 28 de Agosto de 1968.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Prof. E. Ingerson, University of Texas, Austin, Texas 78712, Estados Unidos da América.

6.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE A REACTIVIDADE DOS SÓLIDOS

Organizado pela United States Air Force of Scientific Research e General Electric Research and Development Center, realizar-se-á em Schenectady, Nova Iorque, de 25 a 30 de Agosto de 1968, o 6.º Simpósio Internacional sobre a Reactividade dos Sólidos.

Este Simpósio efectuar-se-á sob os auspícios da Secção de Química-Física da I. U. P. A. C.

Nesta reunião serão apreciados trabalhos sobre química pura e aplicada e com os seguintes temas:

1. Role of crystal structure, defects and diffusion processes in solid state chemistry.
2. Activation and nucleation of solid state reactions.
3. Chemical reactions between solids and gases with a gaseous product.
4. Chemical reactions between solids and gases with a solid product.
5. Chemical reactions in solid-solid crystalline systems and in solid-liquid systems.
6. Chemical reactions in vitreous systems.
7. Chemical reactions in high pressure systems,

Os organizadores do Simpósio pretendem excluir de discussão as comunicações sobre:

1. Radiation damage in metals and inert-gas-like ionic solids.
2. Epitaxy except under conditions of chemical reaction.
3. Low temperature gas adsorption.
4. Investigations of point defects not relevant to the discussion of specific chemical reactions.

Por outro lado, os organizadores pretendem salientar particularmente os seguintes assuntos:

1. Definition of defects involved in actual solid state chemical reactions
2. Studies of halide and other non-oxide reacting systems.
3. Vitreous systems as reaction media.
4. Chemical reactions in high pressure systems.
5. Complete descriptions of novel experimental technique.

O Simpósio será realizado com base na discussão. As cópias das comunicações a apresentar serão distribuídas, com antecedência, a todos os participantes. Não haverá sessões simultâneas. Serão os próprios autores que apresentarão as suas comunicações. Após cada grupo de 4 a 6 comunicações reservar-se-á uma hora a uma hora e meia para discussão das mesmas. Os interessados em apresentar comunicações deverão enviar o título do assunto, bem como um resumo (duas cópias) de aproximadamente 300 palavras.

A Comissão Científica reserva-se o direito de seleccionar as comunicações recebidas para inclusão no programa provisório. Cada autor será informado da decisão que se tomar sobre a sua comunicação.

A inscrição definitiva no programa do Simpósio será decidida logo que os textos completos tenham sido submetidos à Comissão. Os autores deverão indicar no resumo da sua comunicação uma ou duas rubricas em que desejariam a sua conferência incluída.

As comunicações e discussões serão publicadas nas Actas do Simpósio, logo que possível.

As comunicações poderão ser apresentadas em inglês, francês ou alemão.

Toda a correspondência sobre este Simpósio deverá ser enviada para:

Dr. P. CANNON

Secretary, 6th International Symposium on Reactivity of Solids
General Electric Company Research and Development Center
Bldg. K-1, Room 3A36
P. O. Box 8
Schenectady, New York 12301, Estados Unidos da América.

CURSO DE VERÃO DE ESPECTROMETRIA

LONDRES, SETEMBRO DE 1968

O Royal Institute of Chemistry organiza novamente, em 1968, este curso, que se dividirá nas duas seguintes Secções:

Secção A

Curso 1: Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy
4 a 9 de Setembro

Curso 2: Mass Spectrometry
4 a 9 de Setembro

Secção B

Curso 3: Infra-Red and Raman Spectroscopy
9 a 13 de Setembro

Curso 4: Electron Spin Resonance Spectroscopy
9 a 13 de Setembro

Estes cursos destinam-se a diplomados e duram cinco dias, cada um. As conferências tratarão do aspecto das técnicas que sejam fundamentais para o seu uso na solução de problemas químicos e apresentar-se-ão exemplos de espectros, para discussão. Quando conveniente, serão efectuadas sessões laboratoriais experimentais, com os instrumentos usados na produção e interpretação dos espectros.

Os Cursos serão dirigidos pelas seguintes entidades:

Dr. C. N. Banwell — Universidade de Sussex (N. M. R.)
Dr. D. H. Williams — Universidade de Cambridge (Massa)
Professor D. J. Millen — University College, Londres (I. R. e Ramon)
Professor R. O. C. Norman — Universidade de York (E. S. R.)

O custo do curso, incluindo pequeno almoço e chá, diariamente, será:

Membros do R. I. C. — 45 libras
Não Membros — 60 libras

O custo de acomodação e refeições será de 12 libras e 10 xelins.

Todas as informações deverão ser pedidas a:

Dr. A. L. Buley, BA, ARIC, Education Officer, Royal Institute of Chemistry, 30 Russell Square, London, W. C. 1.

3.º SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE FERMENTAÇÃO

Realizar-se-á na Universidade de New Brunswick (Estados Unidos da América), de 2 a 6 de Setembro de 1968, o 3.º Simpósio Internacional de Fermentação.

O tema do programa será: Fermentation advances in the light of recent theoretical progress in microbiology, biochemistry and engineering.

Haverá duas sessões plenárias, cada uma das quais terá dois conferencistas, que falarão sobre os seguintes assuntos.

1. The evaluation of our fundamental understanding of microbial biosynthesis
2. The practical application of present fermentation techniques as related to worlds food and health problems.

Estão previstas mais sete sessões, nas quais serão apresentadas comunicações, por convite.

Quaisquer informações sobre este simpósio podem ser pedidas a:

Dr. Arthur E. Humfrey, The School of Chemical Engineering, University of Pennsylvania, Philadelphia, Penna. 10104, Estados Unidos da América.

ILMAC 68

A Associação dos Químicos Suíços realizará a 4.ª ILMAC, de 9 a 14 de Setembro de 1968, novamente nas instalações da Feira das Indústrias Suíça, em Basileia. De acordo com o desejo expresso pelos participantes, esta Exposição Internacional de Técnicas de Laboratório, Medidas e Automatização em Química será ampliada, a fim de incluir o ramo abrangido pela Engenharia Química. No entanto, as técnicas laboratoriais continuarão a ter posição preponderante e cuidar-se-á que a universalidade deste acontecimento seja claramente mantida. Em continuação do êxito registado no ano anterior, as conferências que se realizarem em ligação com a exposição serão de novo apresentadas e incluídas na estrutura da Convenção Química Suíça, agora ampliada.

XIth INTERNATIONAL CONFERENCE
ON COORDINATION CHEMISTRY

Esta conferência será realizada em Haifa, de 8 a 12 de Setembro de 1968, e em Jerusalém, de 16 a 18 de Setembro do mesmo ano, respectivamente no Technical Israel Institute of Technology e na Universidade Hebraica.

O propósito da conferência será salientar alguns ramos do extenso campo da Química de coordenação. Está em curso um inquérito para determinar quais os tópicos mais desejados para discussão, que será enviado, a pedido, pelos organizadores da conferência.

Os interessados que desejem participar ou contribuir com comunicações deverão inscrever-se até 15 de Novembro de 1967, pois que o número de participantes é limitado.

Todas as informações podem ser pedidas a:

Prof. Michael Cais, Chairman, XI I. C. C. C., Technion City, Haifa, Israel

2.º CONGRESSO SUÍÇO DE QUÍMICA

Este Congresso realizar-se-á de 9 a 14 de Setembro de 1968, simultaneamente com a 4.ª Exposição de Laboratório, Engenharia Química, Medidas e Técnicas de Automação na Engenharia Química, ILMAC 68, nas instalações da Feira das Indústrias Suíça, em Basileia, e está organizado pela Swiss Chemical Association, tendo uma comissão organizadora constituída por conhecidas associações e instituições suíças.

O tema principal, que será apresetando pela Swiss Federation of Automatic Control, refere-se à aplicação dos computadores digitais para a optimização dos processos de engenharia química. Outros problemas, de natureza idêntica, serão apresentados para,

discussão pela Association of Approved Chemists HTS. A Swiss Association for Atomic Energy apresentará uma comunicação sobre o emprego dos radioisótopos no estudo e controle dos processos químicos. Outras comunicações desta Associação referir-se-ão a novas tendências na medição da radioactividade (cintiladores, detectores de semi-conductor). A Swiss Electroplating Society ocupar-se-á dos ensaios de qualidade e a Society of Swiss Microanalysts a novos e promissores aperfeiçoamentos de método. A Federal Clean Air Commission, que toma parte pela primeira vez, anunciou um programa relacionado com as causas e os efeitos da poluição industrial do ar e as medidas para a evitar. A Swiss Chemical Association planeia contribuições em novos métodos na separação multiplicativa.

O programa das Jornadas científicas poderá ser pedido ao Secretariado da ILMAC 68—Caixa Postal CH-4000—Basileia 21, Suíça.

1968 TRIPARTITE CHEMICAL ENGINEERING CONFERENCE

A Institution of Chemical Engineering realizará uma conferência conjuntamente com a Canadian Society for Chemical Engineering e o American Institute of Chemical Engineers, de 22 a 25 de Setembro de 1968, no Queen Elizabeth Hotel, em Montreal.

Esta conferência será constituída por várias sessões, onde serão tratados os seguintes assuntos:

A. A cargo da Institution of Chemical Engineers (I. Chem. E.)

1. Fluidização
2. Absorção com reacção química
3. Comportamento dos materiais granulares
4. Corrosão

B. A cargo da Canadian Society for Chemical Engineering (C. S. Ch. E.)

1. Mistura
2. Termodinâmica e transporte
3. Utilização do talento em engenharia química
4. Engenharia química e metalurgia do processo
5. Processos de aglomeração
6. Papel da investigação universitária na engenharia química
7. Concepção e dimensionamento de reactores
8. Comunicações seleccionadas
9. Assuntos orientados pela Administração

C. A cargo do American Institute of Chemical Engineers (A. I. Ch. E.)

1. Fibras, filamentos, flocos e filmes de alta resistência
2. A engenharia química no sector público
3. *Contrôle* e concepção de processos químicos com o computador
4. Química e tecnologia do flúor
5. Programas educacionais de engenharia patrocinados pela Indústria
6. Construção internacional e aspectos económicos na indústria química
7. Engenharia electroquímica
8. Assuntos orientados pela Administração

Todas as informações sobre esta conferência poderão ser pedidas a:

The Institution of Chemical Engineers
16, Belgrave Square, London S. W. 1. — Inglaterra.

SEMANA DA CORROSÃO

41.^a Manifestação da Federação Europeia da Corrosão

Esta reunião terá lugar em Budapeste, de 7 a 12 de Outubro de 1968, organizada pela Sociedade Científica dos Engenheiros Mecânicos e Sociedade de Química Húngara.

É intenção discutir, no decurso da Semana da Corrosão, os problemas teóricos e os resultados práticos da protecção anti-corrosiva. Os organizadores esperam que esta iniciativa contribua para um intercâmbio internacional de experiências entre os profissionais, no domínio da ciência e da protecção anti-corrosiva industrial.

Simultaneamente com esta manifestação, será organizada uma Exposição de Protecção Anti-Corrosiva.

Esta exposição apresentará as últimas inovações do estrangeiro e da Hungria no que respeita a materiais de protecção anti-corrosiva, instrumentos, aparelhagem de aplicação etc., etc..

No decurso da Semana da Corrosão, as conferências serão divididas nas seguintes cinco secções:

1. Protecção galvânica. Oxidação anódica.
2. Revestimentos protectores anti-corrosivos pelo fogo. Protecção cerâmica.
3. Pinturas anti-corrosivas, sistemas de revestimentos inibitivos. Revestimentos plásticos.
4. Protecção temporária de superfícies metálicas.
5. Problemas teóricos e resultados no campo da corrosão.

As conferências da Semana de Corrosão serão pronunciadas por eminentes especialistas estrangeiros e húngaros.

Em cada Secção efectuar-se-ão duas ou três conferências plenárias e diversas outras conferências de recapitulação.

As línguas oficiais serão inglês, francês, alemão e húngaro.

Quaisquer esclarecimentos podem ser pedidos ao Secretariado:

Scientific Society of Mechanical Engineers
Budapest V., Szabadság tér. 17 — Hungria.

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA (IUPAC)

Calendário das próximas reuniões:

1968:

13 a 17 de Maio — Helsínquia (Finlândia)
International Symposium on the Recovery of Pulping Chemicals

16 e 17 de Maio — Montpellier (França)
Assemblée Geral da Société Chimique de France

4 a 6 de Setembro — Rochester (E. U. A.)
 Conferência Internacional sobre Electrofotografia
 (Podem pedir-se informações a: Dr. W. Lewis Hyde,
 Institute of Optics, University of Rochester,
 Rochester, N. Y. E. U. A.)

Setembro — Karlsruhe (Alemanha)
 Symposium Valence Tautomerism

1969:

1.ª década de Julho — Cortina d'Ampezzo (Itália)
 XXV Conferência de Química Pura e Aplicada incluindo
 um Simpósio.

10 de Julho — Birmingham (Grã-Bretanha)
 Simpósio Internacional sobre Química Analítica

14 a 18 de Julho — Basileia (Suíça)
 IV Congresso Internacional de Farmacologia

25 a 30 de Agosto — Budapeste (Hungria)
 Symposium on Kinetics and Mechanism of Polyreaction
 (Macromolecular Division)

8 a 13 de Setembro — Geneva (Suíça)
 VII Congresso Internacional sobre Química Clínica

FEIRAS E EXPOSIÇÕES EM BASILEIA (SUIÇA)

IPHARMEX 68 — Exposição Internacional de Farmácia

13 a 17 de Junho de 1968

A IPHARMEX 68 será a primeira exposição internacional de Farmácia a realizar na Suíça, estando previsto que se dedique especialmente à modernização e ao reequipamento das farmácias.

INTERFEREX 68 — 5.ª Feira Internacional de Ferragens, Ferramentas e Artigos Domésticos

1 a 3 de Setembro de 1968

Sendo um acontecimento já com reputação estabelecida nos campos que trata, a INTERFEREX 68 constituirá um meio de divulgação para as actividades a que é dedicada.

ILMAC 68 — 4.ª Exposição Internacional de Laboratório, Engenharia Química, Medidas e Técnicas de Automação em Química.

2.º Congresso Suíço de Química

Espera-se que a ILMAC 68 se apresente com o mesmo interesse que as anteriores exposições da sua série, constituindo portanto um acontecimento importante do 2.º Semestre de 1968, tanto mais que a realização simultânea do 2.º Congresso Suíço de Química será mais um motivo de interesse desta manifestação.

HOLZ 68 — Feira de Máquinas para Madeira

A realizar de 28 de Setembro a 6 de Outubro de 1968.

Esta Feira será dedicada especialmente à apresentação de máquinas e sistemas para o trabalho da madeira, com as últimas inovações nesse campo.

FAWEM 68 — 1.ª Exposição de Máquinas Ferramentas e Ferramentas

A realizar de 15 a 24 de Novembro de 1968.

A FAWEM 68 é aguardada com muito interesse, dado o prestígio que esta indústria suíça tem, esperando-se que novas técnicas e processos sejam apresentados.

De todas estas manifestações, a realizar em Basileia, poderão ser pedidas informações a:

Schweizer Mustermesse, Postfach, 4000 Basel 21/Schweiz.

PUBLICAÇÕES

FÉDÉRATION EUROPÉENNE DU GÉNIE CHIMIQUE

Relatório Anual 1966

Esta Federação, que agrupa 46 sociedades técnico-científicas europeias do campo da engenharia química, acaba de publicar o seu relatório anual de 1966, Partes I e II.

O relatório resume as actividades dos grupos de trabalho e das sociedades-membros (simpósios, manifestações diversas, etc.) e dá informações sobre os conferencistas, os temas das conferências e suas publicações, constituindo uma importante fonte de informação sobre a Engenharia Química na Europa.

O texto apresenta-se em inglês, alemão e francês, formando um volume de 340 páginas em formato DIN A4, podendo obter-se por DM 30 para os associados das sociedades-membros e DM 50 para os não-associados, por intermédio do Secretário Geral, ao cuidado da DECHEMA, D6 Frankfurt (M), Postfach 7 746.

CHEMISTRY, MEDICINE AND NUTRITION

RIC SYMPOSIUM/BRISTOL/ABRIL 1966

Foi publicado recentemente o livro *Chemistry Medicine and Nutrition*, que consta de comunicações abrangendo uma série de assuntos, tais como experiências com novos medicamentos, base química de nutrição, aditivos alimentares e análises de alimentos, etc.

Estas comunicações foram apresentadas num simpósio em Bristol, que se realizou nos dias 14 e 15 de Abril de 1966, durante a Conferência Anual do Royal Institute of Chemistry. O livro é de grande interesse para os profissionais e estudantes de química, bioquímica, análise, indústria farmacêutica e nutrição, assim como para todos os interessados nos problemas da segurança na alimentação e medicamentos.

Problems of evolution of new drugs — Dr. F. Hartley
 Chemical aspects of drug metabolism — Prof. A. H. Beckett
 Chemical problems in the standardization of drugs — Mr. C. A. Johnson
 Assessing the toxicity of drugs — Dr. A. B. Wilson, Prof. Bownlle
 Chemistry and nutrition — Prof. J. Yudkin
 Food additives and contaminants — Prof. R. A. Morton
 Toxicological aspects of food additives — Dr. L. Colberg
 Some current problems in food analysis — Dr. D. T. Lewis
 New concepts in the control of drug purity — Dr. D. C. Garratt
 Problems of enforcement of drug standards — Mr. J. G. Sherratt
 Problems of enforcement of food standards — Dr. A. J. Amos
 Chemicals ingested by man; the profession's responsibilities — Dr. H. J. Barber
 Aspects of the statutory control of toxic substances in food and medicine — Dr. F. Hartley

Este livro pode ser obtido através do Royal Institute of Chemistry, 30 Russel Square, London W. C. 1, Inglaterra. O preço é de 21 s. (ou 15 s. 9 d. para os membros do Instituto).

PROCEEDINGS OF THE TWELFTH COLLOQUIUM SPECTROSCOPICUM INTERNATIONALE

As actas do XII Colloquium Spectroscopicum Internationale, realizado em Exeter em Julho de 1965, foram publicadas por Hilger & Watts, num volume de 720 páginas, ao preço de cinco guinéus.

THE APPLICATIONS OF ELECTRON SPIN RESONANCE IN THE STUDY OF REACTIVE INTERMEDIATES IN CHEMICAL REACTIONS

Será publicado um relatório completo nos «Proceedings of the Royal Society», Séries A, volume 302, n.º 1470, dos resultados de discussões efectuadas sobre o tema em referência, organizadas pelo Dr. W. A. Waters, F. R. S., sob os auspícios da Royal Society. De entre as entidades envolvidas nesta actividade salientam-se as seguintes, com a indicação do assunto da respectiva intervenção:

- Waters, W. A. — Introduction: the scope of electron spin resonance in the study of chemical reactions.
- Carrington, A. — Electron resonance of gaseous free radicals.
- Wilmhurst, T. H., Bennett, T. J. & Smith, R. C. — Study of short-lived free radicals produced by flash photolysis.
- Sugden, T. M. — Comments on the applicability of electron spin resonance to the study of the kinetics of gas reactions.

- Brown, J. M., Thrush, B. A. & Tuck, A. F. — The study of atom reactions in gases by electron spin resonance.
- Norman, R. O. C. — Electron spin resonance studies of reactions of some short-lived organic radicals in solution.
- Fischer, H. — Applications of electron spin resonance in polymer chemistry.
- Huysmans, W. G. B. & Waters, W. A. — An electron spin resonance study of the oxidation of benzene solutions of phenols by means of silver oxide.
- Evans, A. G. — The use of electron spin resonance to measure reaction rates.
- Hemmerich, P. — Free radicals of biological interest as studied by electron spin resonance.
- Bray, R. C. & Knowles, P. F. — Electron spin resonance in enzyme chemistry: the mechanism of action of xanthine oxidase.
- Wyard, S. J. — Electron spin resonance spectroscopy of animal tissues.
- Elliott, J. P. — Electron spin resonance spectroscopy of irradiated DNA.

A publicação pode ser pedida directamente à Royal Society, 6 Carlton House Terrace, London S.W. 1, ou por intermédio das livrarias especializadas, ao preço de cerca de £ 1.4 s. 0d. (U. S. \$3.10), incluindo despesas de correio.

PUBLICAÇÕES DE THE ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY

- Laboratory Handbook of Toxic Agents — 2.ª edição 1966. Editor: C. H. Gray. Preço 24s. (18s. para membros do RIC).
- Russian for Chemists — 1966. P. L. Vyvill. Preço 24s. (18s para membros do RIC).
- Chemistry, Medicine and Nutrition Symposium — 1967. Preço 21s. (15s. 9d. para membros do RIC).
- Index of Chemistry Films — 5.ª Edição 1967. Preço 15s. (11s. 3d. para membros do RIC).

Estas publicações podem ser pedidas directamente a:

The Royal Institute of Chemistry
 30 Russel Square, London W. C. 1. — Inglaterra.

MONOGRAFIAS DE THE ROYAL INSTITUTE OF CHEMISTRY

1. Principles of Electrolysis
 C. W. DAVIES. 3s. 6d.
2. Principles of Oxidation and Reduction.
 A. G. SHARPE. 3s. 6d.
3. Principles of the Extraction of Metals.
 D. J. G. IVES. 6s. 0d.

4. Principles of Metallic Corrosion.
J. P. CHILTON. 6s. 0d.
5. Principles of Chemical Equilibrium.
P. G. ASHMORE. 4 . 6d.
6. Principles of Titrimetric Analysis.
E. E. AYNSLEY e A. B. LITTLEWOOD. 4s. 6d.
7. Principles of Catalysis.
G. C. BOND. 6s. 0d.
8. Principles of Atomic Orbitals.
N. N. GREENWOOD. 6s. 0d.
9. Principles of Reaction Kinetics.
P. G. ASHMORE. 7s. 6d.
10. Industrial Chemistry — Inorganic.
D. M. SAMUEL. 7s. 6d.
11. Industrial Chemistry — Organic.
D. M. SAMUEL. 6s. 0d.
12. Elements of Chemical Thermodynamics.
E. A. GUGGENHEIM. 7s. 0d.
13. Principles of Osmotic Phenomena.
J. F. THAIN. 8s. 0d.
14. Principles of the Colloidal State.
G. D. PARFITT. 6s. 0d.

Podem ser pedidas directamente a:

The Royal Institute of Chemistry
30 Russel Square, London, W. C. 1 — Inglaterra

RIC REVIEWS

The Royal Institute of Chemistry publica uma nova revista, a partir de Fevereiro de 1968, intitulada «RIC Reviews». Esta substitui a «Institute's Lecture Series», que cessou a sua publicação no fim de 1967.

O principal objectivo desta Revista é manter actualizado o químico qualificado e o estudante aplicado que desejem alargar os seus conhecimentos.

Escrita de modo simples por autores distintos, tratará de diversos assuntos com competência e a adequada profundidade para os leitores não especialistas.

Indicam-se a seguir alguns títulos de artigos que sairão brevemente na «RIC Reviews»:

- Infra-Red and Raman Spectra of Inorganic Compounds
- Chemistry and the Consumer
- Structure and Properties of Water
- Chemistry and the Origin of Life
- Inorganic Polymers
- Chemicals in the World Economy
- Hydrogen Bonding
- The Springs of Chemical Discovery

A «RIC Reviews» sairá duas vezes por ano, ao preço de 2 libras. Para os membros do RIC o preço é de 1 libra por ano.

FREE RADICALS IN SOLUTION

A IUPAC, em colaboração com a Universidade de Michigan e The University Extension Service, publicou este volume que regista as Conferências Plenárias apresentadas no International Symposium on Free Radicals in Solution, que teve lugar em Ann Arbor, Michigan, Estados Unidos da América, de 21 a 24 de Agosto de 1966.

Autoridades de diferentes países contribuíram para este Simpósio e o livro apresenta uma valiosa fonte de referência para o investigador relacionado com este campo de trabalho. Estas conferências foram publicadas, também, na revista «Pure and Applied Chemistry», Vol. 15, n.º 1 (1967).

Preço do volume: 55s.

CONFERÊNCIAS PUBLICADAS PELA IUPAC

The history of free radicals and Moses Gomberg's contributions

AARON J. IHDE (Estados Unidos da América)

The simplest free radicals

F. S. DAINTON (Grã Bretanha)

Rate constants for some reactions of oxy radicals

R. U. INGOLD (Canadá)

Some aspects of the chemistry of alkoxy radicals

CHEVES WALLING (Estados Unidos da América)

Thiyl radicals

E. C. KOOYMAN (Holanda)

Configuration, conformation and spin in radical pairs

PAUL B. BARTLETT e J. M. MCBRIDE (Estados Unidos da América)

Stable radical ions

S. HUNIG (Alemanha)

Inert carbon free radicals

M. BALLESTER (Espanha)

Alkylation and arylation: the expected and unexpected

J. I. G. CADOGAN (Grã Bretanha)

Free radical cyclizations

MARC JULIA (França)

Detection of paramagnetic intermediates in the oxidation of carbanions

GLEN A. RUSSEL (Estados Unidos da América)

Os pedidos podem ser dirigidos ao editor: Butterworths & Co. (Publishers) Ltd., 88 Kingsway, London WC 2, Inglaterra.

