



REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

Rev. Port. Quím.,
Vol. 10, N.º 3,
pp. 129 - 192
Lisboa — 1968



índice

- | | | |
|--|-----|--|
| R. I. REED | 129 | THE ANALYSIS OF STRUCTURE.
PART III. ESSAYS IN THE NAIVE ANALYSIS
OF ALKANES |
| MARIA INÊS VALENTE SOARES
PAULETTE GUINT SANTOS PEREIRA | 142 | CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO
DO GRUPO SULFÓNICO EM I.V. |
| A. HERCULANO DE CARVALHO | 145 | LE FLUOR DANS LES EAUX
MINÉRALES PORTUGAISES |
| MARIA DO ROSÁRIO CRAVO | 149 | DOSEAMENTO POLAROGRÁFICO
DE ZINCO E FERRO EM ÁGUAS |
| A. FIÚZA
F. BARREIRA | 157 | CONCENTRAÇÃO DO RADÃO
E PRESSÃO ATMOSFÉRICA |
| VICTOR M. S. GIL | 161 | CONSTANTES DE ACOPLAMENTO
DE «SPINS» NUCLEARES
E ESTRUTURA MOLECULAR |
| M. A. ALMOSTER FERREIRA | 168 | MASS SPECTROMETRIC STUDY OF IONIZATION
AND DISSOCIATION OF N ₂ O
BY ELECTRON IMPACT |
| <i>Indústria</i> | | |
| CARLOS A. LOPES VAZ
ARTUR LOPES BAPTISTA | 173 | APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DA CATÁLISE
E TENDÊNCIAS
DO SEU DESENVOLVIMENTO |
| <i>Actualidades</i> | | |
| KÜRT JACOBSON | 181 | CENTENÁRIO DA CLASSIFICAÇÃO
PERIÓDICA DE MENDELEEV |
| <i>Noticiário e Informações</i> | | |
| | 183 | NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE |
| | 183 | CURSO PARA PÓS-GRADUADOS EM HARWELL |
| | 184 | REUNIÕES INTERNACIONAIS |
| | 192 | 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

M. ALICE SILVA DA CONCEIÇÃO

Subsidiada pelas seguintes empresas

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

Os artigos publicados são de exclusiva responsabilidade dos seus autores.

Redacção e administração

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

Gravuras, composição e impressão

Bertrand (Irmãos), Lda.

Capa

Luís Filipe de Abreu

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

resumos

THE ANALYSIS OF STRUCTURE PART III. ESSAYS IN THE NAIVE ANALYSIS OF ALKANES

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., 10, 129, (1968) (em inglês)

Conferência pronunciada na Faculdade de Ciências de Lisboa.

CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO DO GRUPO SULFÓNICO EM I.V.

SOARES, M. Inês Valente, PEREIRA, Paulette G. Santos

Rev. Port. Quím., 10, 142, (1968) (em português)

Estudaram-se, por espectrometria no infravermelho, dez derivados sulfonados aromáticos, entre 1.300 e 1.000 cm⁻¹ e 700 e 600 cm⁻¹. Fez-se, a partir dos espectros, a atribuição das bandas próprias dos substituintes sulfónicos.

O FLÚOR NAS ÁGUAS MINERAIS PORTUGUESAS (LE FLUOR DANS LES EAUX MINERALES PORTUGAISES)

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., 10, 145, (1968) (em francês)

Algumas águas minerais portuguesas, nomeadamente a quase totalidade das sulfúreas sódicas, apresentam uma riqueza elevada de flúor. Apresentam-se os resultados obtidos em 58 águas de Portugal Continental e da ilha de S. Miguel (Açores). Como introdução a este artigo, dão-se alguns tópicos sobre a história da evolução dos métodos de separação e dosagem do flúor.

DOSEAMENTO POLAROGRAFICO DE ZINCO E FERRO EM ÁGUAS

CRAVO, M. do Rosário

Rev. Port. Quím., 10, 149, (1968) (em português)

Estuda-se em particular a determinação simultânea dos dois elementos em solução-suporte de sulfo-salicilato de amónio/hidróxido de amónio, focando-se várias questões de pormenor, como sejam a supressão do máximo de zinco e a interferência provável de alguns catiões. O doseamento do ferro e zinco em soluções aquosas ou águas naturais pelo processo descrito é simples, rápido e de boa precisão.

CONCENTRAÇÃO DO RADÃO E PRESSÃO ATMOS- FÉRICA

FIÚZA, A., BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 10, 157, (1968) (em português)

Comparam-se os resultados das determinações da concentração de radão atmosférico com os valores da pressão atmosférica. O coeficiente de correlação entre as duas percentagens é muito baixo e o parâmetro t de Student tem um valor tal que confirma a falta de correlação entre as duas grandezas. Este resultado está de acordo com as ideias geralmente aceites para a génese do radão atmosférico e sua difusão.

CONSTANTES DE ACOPLAMENTO DE SPINS NUCLEA- RES E ESTRUTURA MOLECULAR

GIL, Victor M. S.

Rev. Port. Quím., 10, 161, (1968) (em português)

Procede-se a uma revisão das principais relações entre as constantes de acoplamento em Ressonância Magnética Nuclear, nomeadamente constantes de acoplamento H-H e ¹³C-H, e a estrutura molecular. Põe-se em evidência a importância da não-localização dos electrões σ num caso e noutro e discutem-se os efeitos da geometria molecular e de grupos substituintes.

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF IONIZATION AND DISSOCIATION OF N₂O BY ELECTRON IMPACT (ES- TUDO POR ESPECTROMETRIA DE MASSA DA IONIZA- ÇÃO E DA DISSOCIAÇÃO DO N₂O POR IMPACTO ELECTRÓNICO)

FERREIRA, M. A. ALMOSTER

Rev. Port. Quím., 10, 168, (1968) (em inglês)

Traçou-se a curva de ionização por impacto electrónico da molécula N₂O e fez-se o estudo pormenorizado da zona que corresponde a valores da energia compreendidos entre o potencial da ionização e 8 eV acima desse valor, tendo sido possível localizar pontos de inflexão que se atribuem à ionização de estados excitados da molécula. Determinou-se o potencial de ionização do N₂O e o potencial de aparecimento do ião NO⁺ resultante da fragmentação da molécula. Estes valores foram utilizados para calcular os calores de formação dos iões N₂O⁺ e NO⁺, e as energias de ligação N-NO na molécula neutra N₂O e no ião N₂O⁺. Consideram-se dois mecanismos possíveis para explicar a formação do ião NO⁺, a partir do composto inicial, como consequência da fragmentação por impacto electrónico.

résumés

THE ANALYSIS OF STRUCTURE PART III. ESSAYS IN THE NAIVE ANALYSIS OF ALKANES

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., 10, 129, (1968) (en anglais)

Conférence à la Faculté des Sciences de Lisbonne.

CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO DO GRUPO SULFÓNICO EM I.V. (CONTRIBUTION A LA CHARACTERIZATION DU GROUPE SULPHONIQUE PAR I.R.)

SOARES, M. Inês Valente, PEREIRA, Paulette G. Santos

Rev. Port. Quím., 10, 142, (1968) (en portugais)

Une étude, par spectroscopie infrarouge de dix dérivés aromatiques sulphonés, a été faite entre 1.300 et 1.000 cm^{-1} et 700 et 600 cm^{-1} . On a fait, d'après les spectres, l'attribution des bandes caractéristiques des substituants sulphoniques.

LE FLUOR DANS LES EAUX MINÉRALES PORTUGAISES

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., 10, 145, (1968) (en français)

Quelques eaux minérales portugaises sont très riches en fluor, spécialement les sulfurées sodiques. On présente les résultats correspondants obtenus au laboratoire de l'Institut d'Hydrologie de Lisbonne sur 58 eaux du Portugal Continental et de l'île de S. Miguel (Açores). Quelques rappels historiques de la séparation et du dosage du fluor sont donnés en introduction. Pour terminer on exprime des hypothèses sur l'état probable de l'élément dans les eaux.

DOSEAMENTO POLAROGRAFICO DE ZINCO E FERRO EM ÁGUAS (DOSAGE POLAROGRAPHIQUE DU ZINC ET DU FER DANS LES EAUX)

CRAVO, M. do Rosário

Rev. Port. Quím., 10, 149, (1968) (en portugais)

On étudie en particulier la détermination simultanée des deux éléments en présence de sulfosalicylate d'ammonium/hydroxyde d'ammonium comme électrolyte de base. Des questions de détail, telles que la suppression du maximum du zinc et l'interférence probable de quelques cations sont discutées. Le dosage du fer et zinc en des solutions aqueuses ou en des eaux naturelles par le procédé ci-décrit est simple, rapide et assez précis.

Rev. Port. Quím., 10, (1968)

CONCENTRAÇÃO DO RADÃO E PRESSÃO ATMOS- FÉRICA (CONCENTRATION DU RADON ET PRESSION ATMOSPHERIQUE)

FIÚZA, A., BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 10, 157, (1968) (en portugais)

Les concentrations du radon dans l'atmosphère sont comparées avec la pression atmosphérique. Le coefficient de corrélation est trop petit et le paramètre t de Student confirme l'absence de corrélation. Ce résultat est en bon accord avec les idées de la génération et diffusion du radon atmosphérique.

CONSTANTES DE ACOPLAMENTO DE SPINS NUCLEA- RES E ESTRUTURA MOLECULAR (LES COUPLAGES DE SPINS NUCLEAIRES ET LA STRUCTURE MOLE- CULAIRE)

GIL, Victor M. S.

Rev. Port. Quím., 10, 161, (1968) (en portugais)

On effectue une révision des principales relations entre les constantes de couplage en résonance magnétique nucléaire, en particulier pour les constantes de couplage H-H et $^{13}\text{C-H}$ et la structure moléculaire. On met en évidence l'importance de la non-localisation des électrons σ dans différents cas et l'on discute des effets de la géométrie moléculaire et des groupes de substitution.

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF IONIZATION AND DISSOCIATION OF N_2O BY ELECTRON IMPACT (ETUDE PAR SPECTROMETRIE DE MASSE DE L'IONISATION ET DISSOCIATION DE N_2O PAR IMPACT ELECTRO- NIQUE)

FERREIRA, M. A. ALMOSTER

Rev. Port. Quím., 10, 168, (1968) (en anglais)

La courbe d'ionisation de N_2O a été relevée du seuil à 8 eV au dessus du seuil. Une structure a été envisagée au moyen de bris trouvés dans la courbe qui ont été reliés à des états électroniques de l'ion N_2O^+ . Le potentiel d'ionisation du N_2O a été déterminé et aussi le potentiel d'apparition de l'ion fragmentaire NO^+ du N_2O . Les énergies de dissociation de la liaison N-NO pour la molécule et pour l'ion N_2O^+ ont été calculées, aussi bien que les énergies de formation des ions N_2O^+ et NO^+ . Deux mécanismes possibles de formation du fragment NO^+ ont été considérés.

abstracts

THE ANALYSIS OF STRUCTURE PART III. ESSAYS IN THE NAIVE ANALYSIS OF ALKANES.

REED, R. I.

Rev. Port. Quím., 10, 129, (1968) (in English)

Lecture given at the Faculty of Sciences of Lisbon.

CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO DO GRUPO SULFÓNICO EM I.V. (CONTRIBUTION FOR SULPHONIC GROUP CHARACTERIZATION BY I.R.)

SOARES, M. Inês Valente, PEREIRA, Paulette G. Santos

Rev. Port. Quím., 10, 142, (1968) (in Portuguese)

Infrared spectra of ten sulphonic aromatic derivatives are studied in the regions 1.300-1.000 and 700-600 cm⁻¹. From spectral data characteristic sulphonic bands are assigned.

LE FLUOR DANS LES EAUX MINÉRALES PORTU- GAISES (FLUORINE IN PORTUGUESE MINERAL WATERS)

CARVALHO, A. Herculano de

Rev. Port. Quím., 10, 145, (196) (in French)

Some Portuguese mineral waters, in particular those containing Na⁺ and S²⁻, are very rich in fluorine. The results obtained in 58 waters from continental Portugal and the island of St. Miguel (Azores) are presented. As introduction, notes on the history of the separation and estimation of fluorine are given. In conclusion, hypotheses on the probable state of the element in these waters are made.

DOSEAMENTO POLAROGRAFICO DE ZINCO E FERRO EM ÁGUAS (POLAROGRAPHIC QUANTITATIVE DETER- MINATION OF ZINC AND IRON IN WATER)

CRAVO, M. do Rosário

Rev. Port. Quím., 10, 149, (1968) (in Portuguese)

The simultaneous determination of both zinc and iron in ammonium sulphosalicylate/ammonium hydroxide supporting electrolyte is studied. Some details such as the suppression of the zinc maximum and the probable interference of some cations are discussed. The described method of quantitative determination of iron and zinc in water solutions and in natural waters is simple, quick and fairly accurate.

CONCENTRAÇÃO DO RADÃO E PRESSÃO ATMOS- FÉRICA (RADON CONCENTRATION AND ATMOSPHERIC PRESSURE)

FIÚZA, A., BARREIRA, F.

Rev. Port. Quím., 10, 157, (1968) (in Portuguese)

The atmospheric radon concentration has been correlated with the atmospheric pressure. The correlation coefficient we got is very low and the t parameter of Student supports the lack of relation between the two quantities. The conclusion agrees with the generally accepted ideas on the origin and the diffusion of the atmospheric radon.

CONSTANTES DE ACOPLAMENTO DE SPINS NUCLEA- RES E ESTRUTURA MOLECULAR (NUCLEAR SPIN COUPLING CONSTANTS AND MOLECULAR STRUCTURE)

GIL, Victor M. S.

Rev. Port. Quím., 10, 161, (1968) (in Portuguese)

The most important relations between N. M. R. coupling constants, namely H-H and ¹³C-H coupling constants, and molecular structure are reviewed. The importance of σ electron delocalization in both cases is emphasized and the effects of molecular geometry and substituent groups discussed.

MASS SPECTROMETRIC STUDY OF IONIZATION AND DISSOCIATION OF N₂O BY ELECTRON IMPACT

FERREIRA, M. A. ALMOSTER

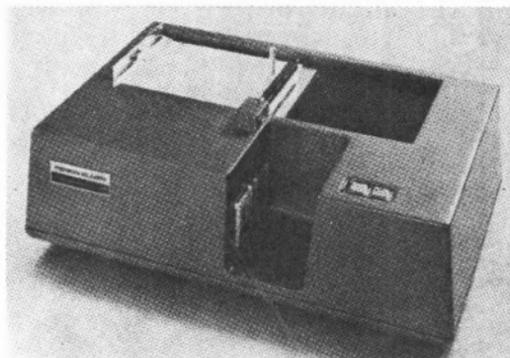
Rev. Port. Quím., 10, 168, (1968) (in English)

The ionization efficiency curve for N₂O by electron impact has been obtained and studied in detail 8 eV above threshold. Several excited states of the ion could be detected. The ionization potential of N₂O and the appearance potential of the NO⁺ fragment were determined and their values used to calculate the heats of formation of the N₂O⁺ and NO⁺ ions and the dissociation energies of the bond N-NO in the neutral molecule and in the N₂O⁺ ion. Possible mechanisms of the formation of NO are discussed.

Completando a gama de Espectrofotómetros de Infravermelhos **PERKIN ELMER**

agora o novo modelo 700

Aparelho de baixo preço, com boa resolução e extrema simplicidade de manejo, instrumento ideal para fins didáticos, servindo para trabalhos de investigação em laboratórios universitários ou para controle analítico da qualidade em laboratórios das Fábricas.

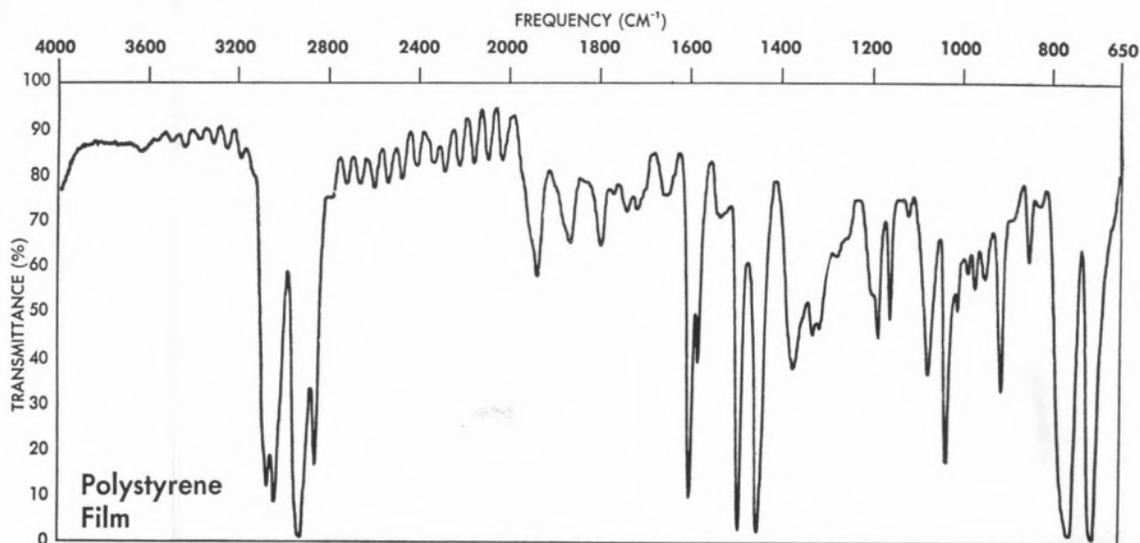


O Modelo 700 cobre a gama dos 4000 a 650 cm^{-1} (2,5 a 15,4 μ) a zona do espectro que mais informações dá.

Para mais informações consulte a:

SOQUÍMICA — Agente Exclusivo da PERKIN ELMER

Avenida da Liberdade, 220-2.º — Telefone 56 21 81/2/3/4 — LISBOA



PRETEC EMPRESA DE PROJECTOS E REALIZAÇÕES TÉCNICAS, LDA.

RUA DE ARROIOS, 52-1.º F. TELEF. 53 64 38 LISBOA - 1

REDUTORES REDEX

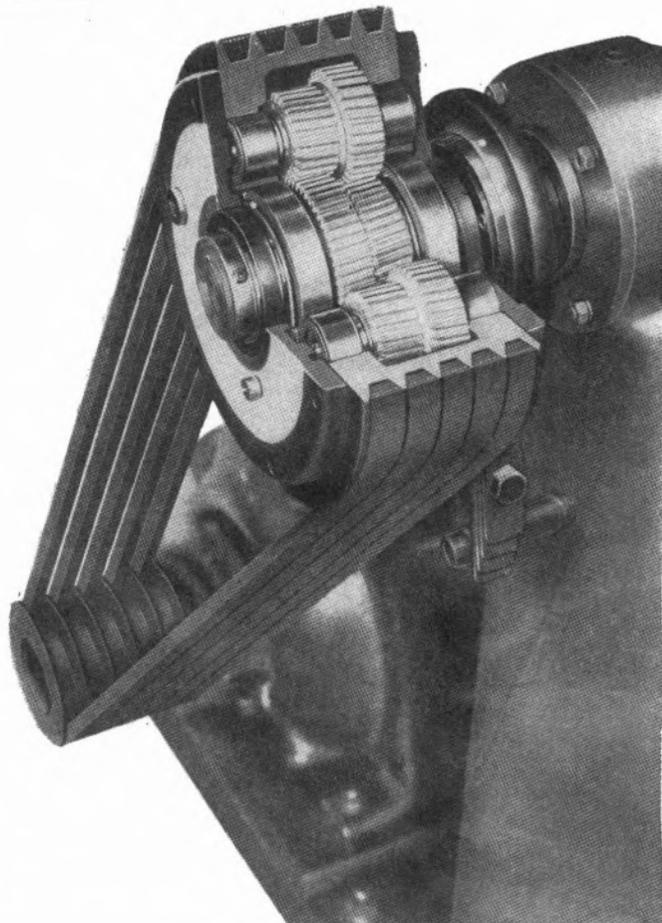
- redução até 1:400
- binário 8.000 mkg
- peso reduzido
- montagem directamente na árvore

para resolução de:

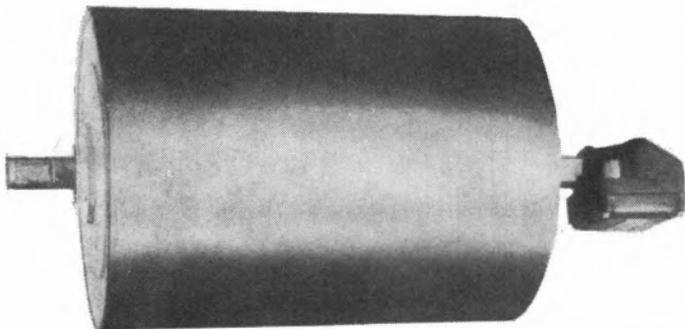
- equilibragem de velocidade e binário
- aumento do campo de um conjunto de variação de velocidade
- limitação de binário
- possibilidades de tomada simultânea de duas velocidades de saída

aplicação na indústria:

- metalurgia — máquinas e utensílios — construções mecânicas — química — cimentos — tipografia — têxtil — plástico — borracha, etc.



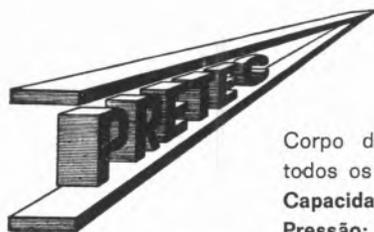
TAMBORES AUTOMOTORES ANDATEX



aplicáveis na construção de transportadores

- potências de 0,5 a 25 CV para as velocidades de 0,13 a 6,7 m/s
- diâmetros de 215 a 630 mm
- binário até 4.000 mkg
- comprimento mínimo 450 mm

TRANSPORTADORES ● EQUIPAMENTO HIDRÁULICO ● TURBINAS E BOMBAS ● VÁLVULAS



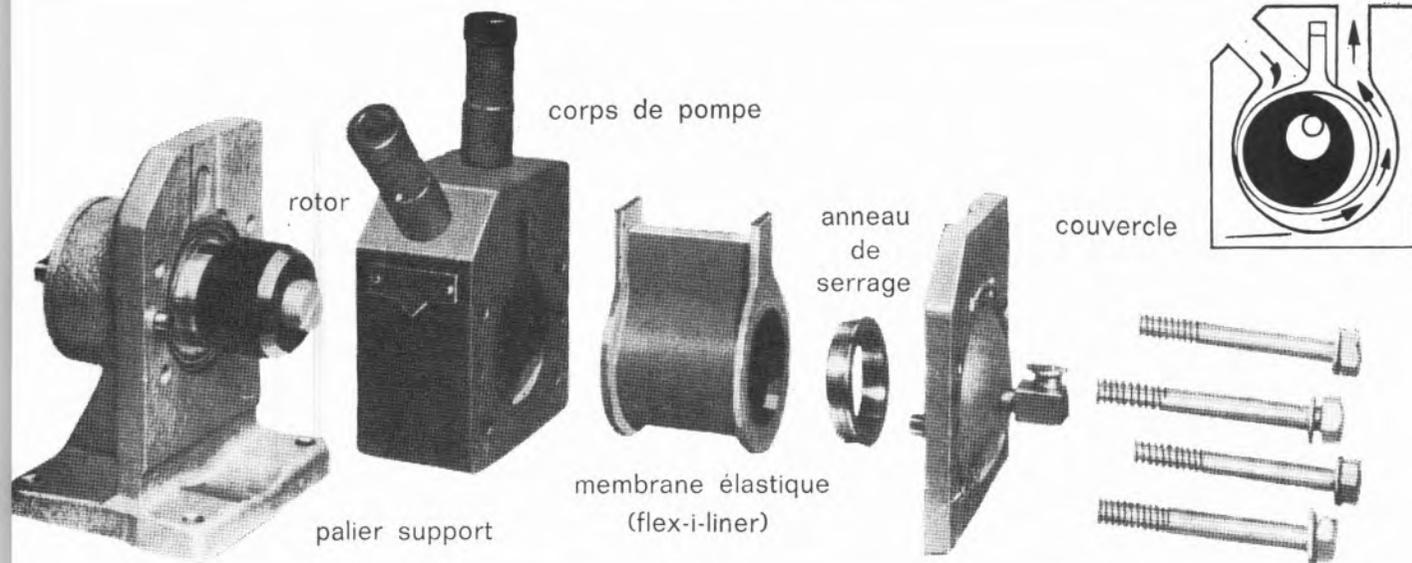
VANTON-bombas especiais volumétricas e centrífugas para a indústria

QUÍMICA FARMACÉUTICA, ALIMENTAR, TÊXTIL, ETC.

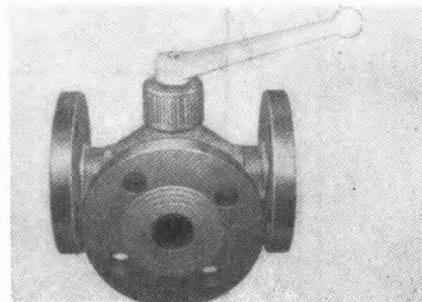
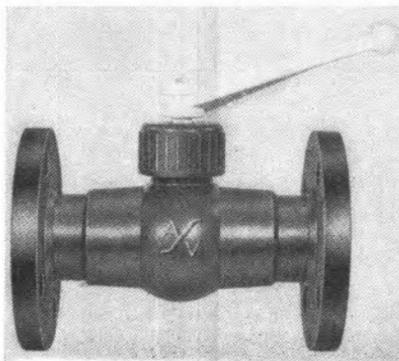
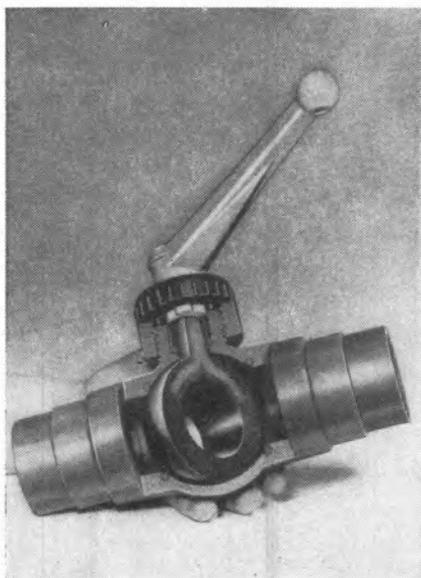
Corpo de PVC — aço inoxidável BUNA N-TEFLON e polipropileno ● Bombagem de todos os ácidos e produtos viscosos com tendência para fazer espuma.

Capacidade: centrífugas — 60.000 l/h: volumétricas — 10.000 l/h.

Pressão: de 4 a 14 kg ● Temperaturas: até 250 °C.



^AS_V VÁLVULAS DE MATÉRIA PLÁSTICA DE SEDE ESFÉRICA STUBBE



ESPECIAIS PARA A INDÚSTRIA QUÍMICA E ALIMENTAR

- Resistente a ácidos
- Pressões até 10 kg/cm²
- Diâmetros desde 10 mm a 150 mm
- Temperaturas até 100 °C
- Corpo de PVC de polietileno e polipropileno

PRETEC — EMPRESA DE PROJECTOS E REALIZAÇÕES TÉCNICAS, LDA.

RUA DE ARROIOS, 52-1.º F — TELEF. 53 64 38 — LISBOA - 1

(Um tratado para a resolução de problemas dos
cientistas investigadores e analistas
... da maior fonte de
instrumentos analíticos do mundo)

varian analytical instrument division

NMR, EPR e espectrómetros de massa para determinar
estruturas moleculares; sistemas de dados para
instrumentos analíticos.

cary instruments

espectrofotómetros e electrómetros de lâmina
vibrante (electro vibradores) que servem as
ciências biológicas, físicas e químicas.

varian techtron

espectrofotómetros de precisão e acessórios para
análise química por absorção atómica.

varian aerograph

a mais completa e versátil linha de cromatógrafos
de fase gasosa, sistemas de computação de dados em CG,
radiodensitómetros para cromatografia em camada fina,
e detectores de cromatografia de fase líquida.



varian

instrument group

Representantes exclusivos para Portugal:

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.^a, LDA.

(Casa fundada em 1854)

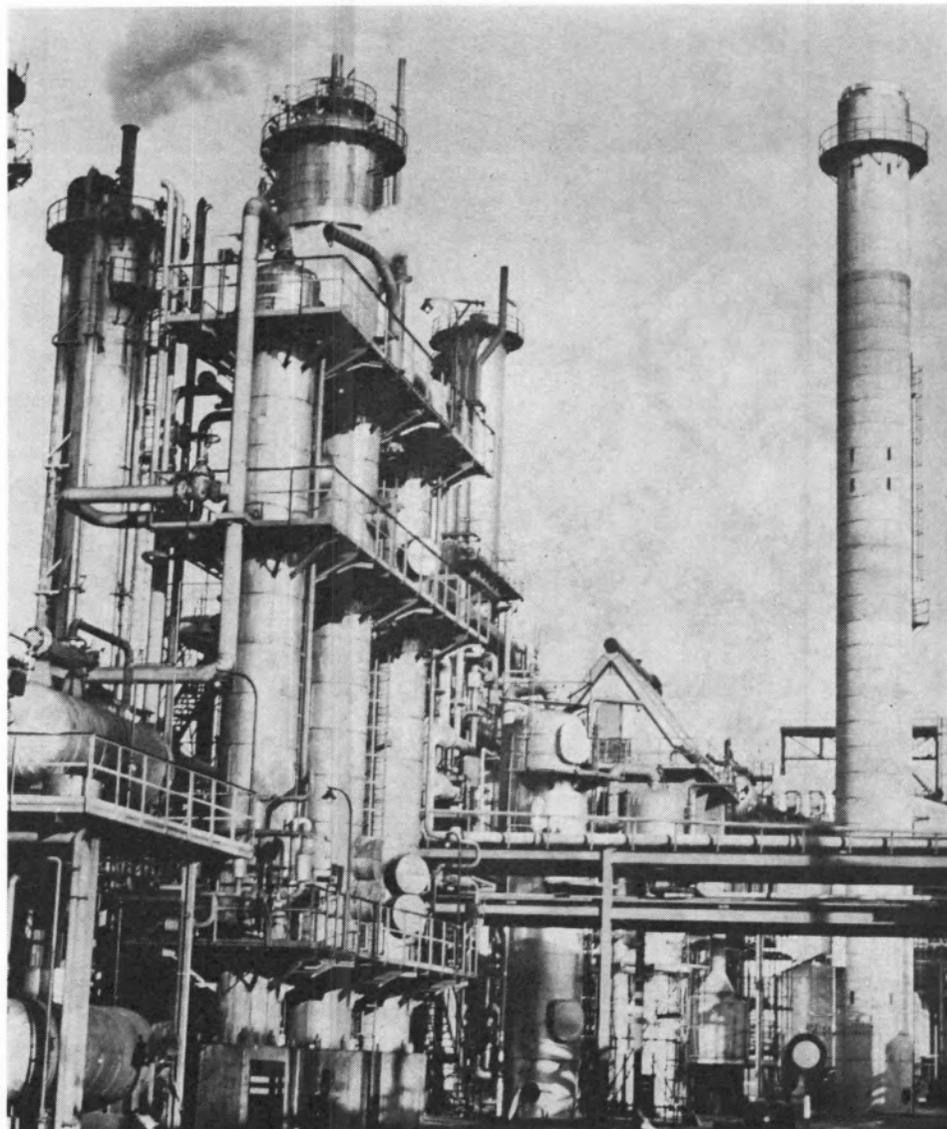
Rua de Santo António, 137-145 — PORTO

Rua Antero de Quental, 17-1.º — LISBOA

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

EMPREENDIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

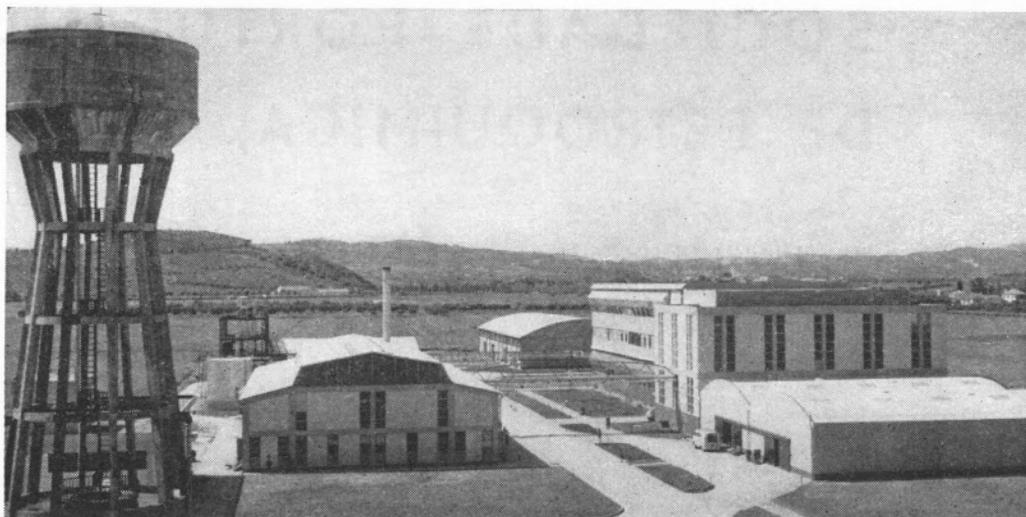
CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



*Convertidores de CO
e coluna de absorção*

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

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



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

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

Produção de Especialidades Farmacêuticas

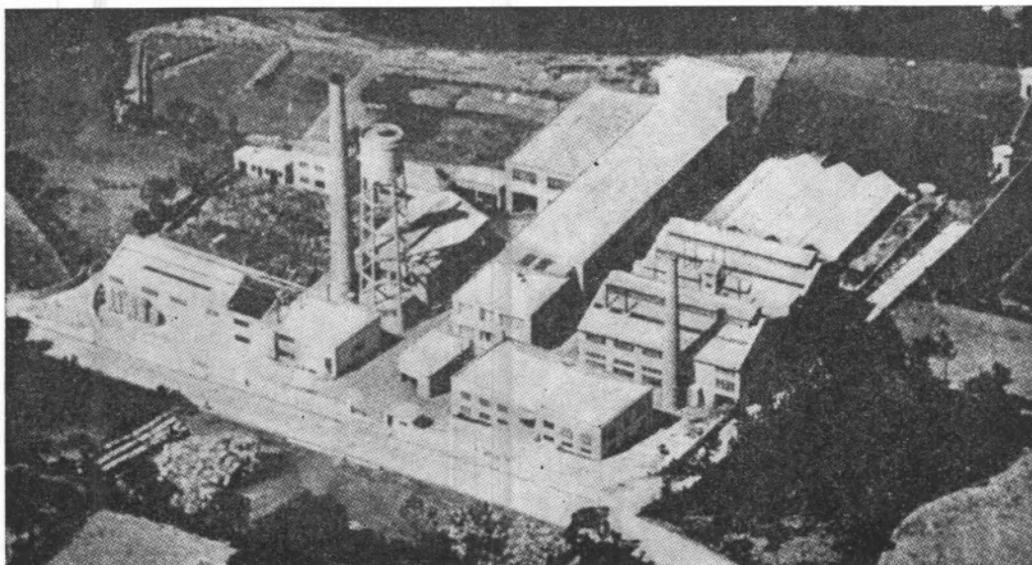
**Fornecimento de Sub-Produtos para
Alimentação Animal**

**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

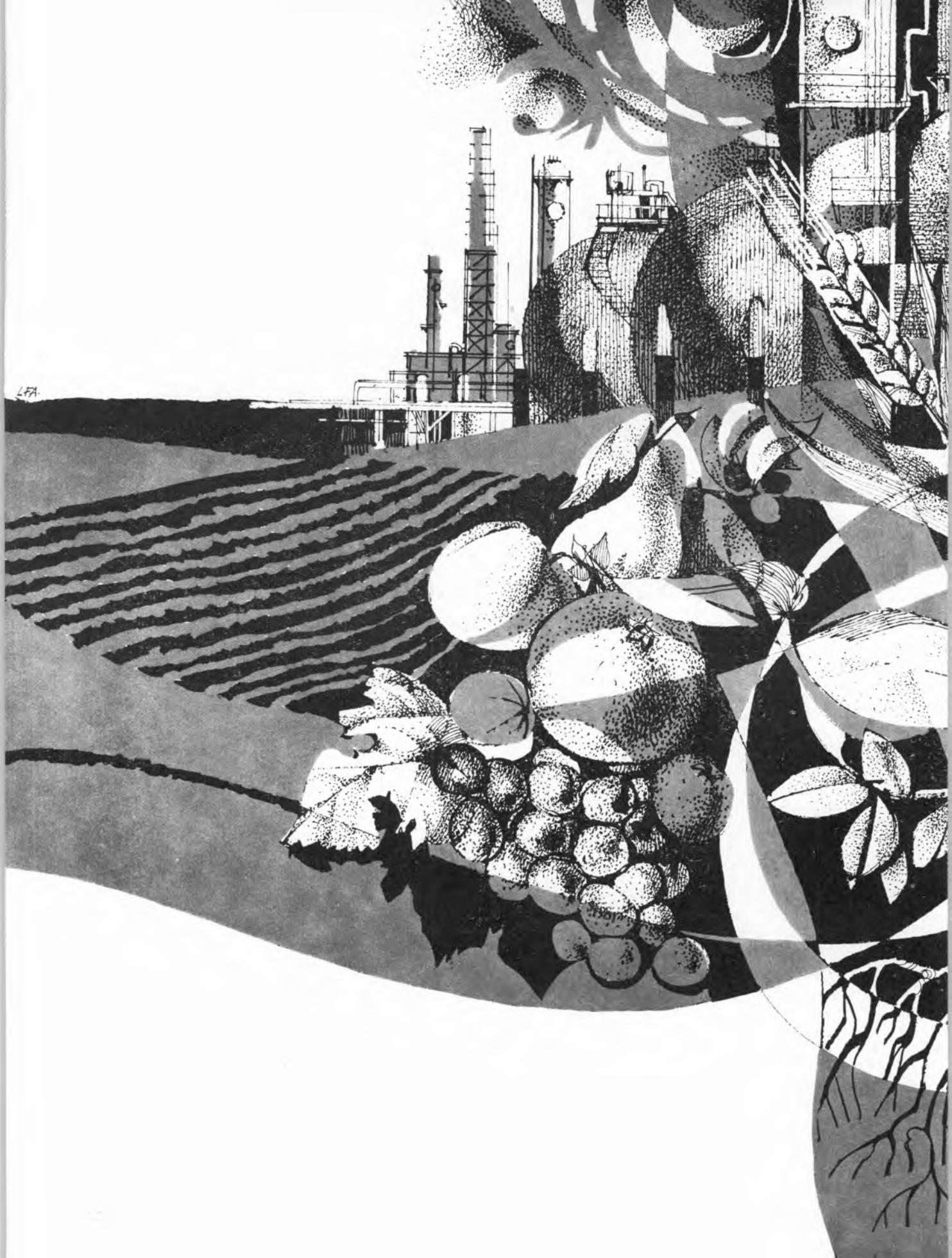


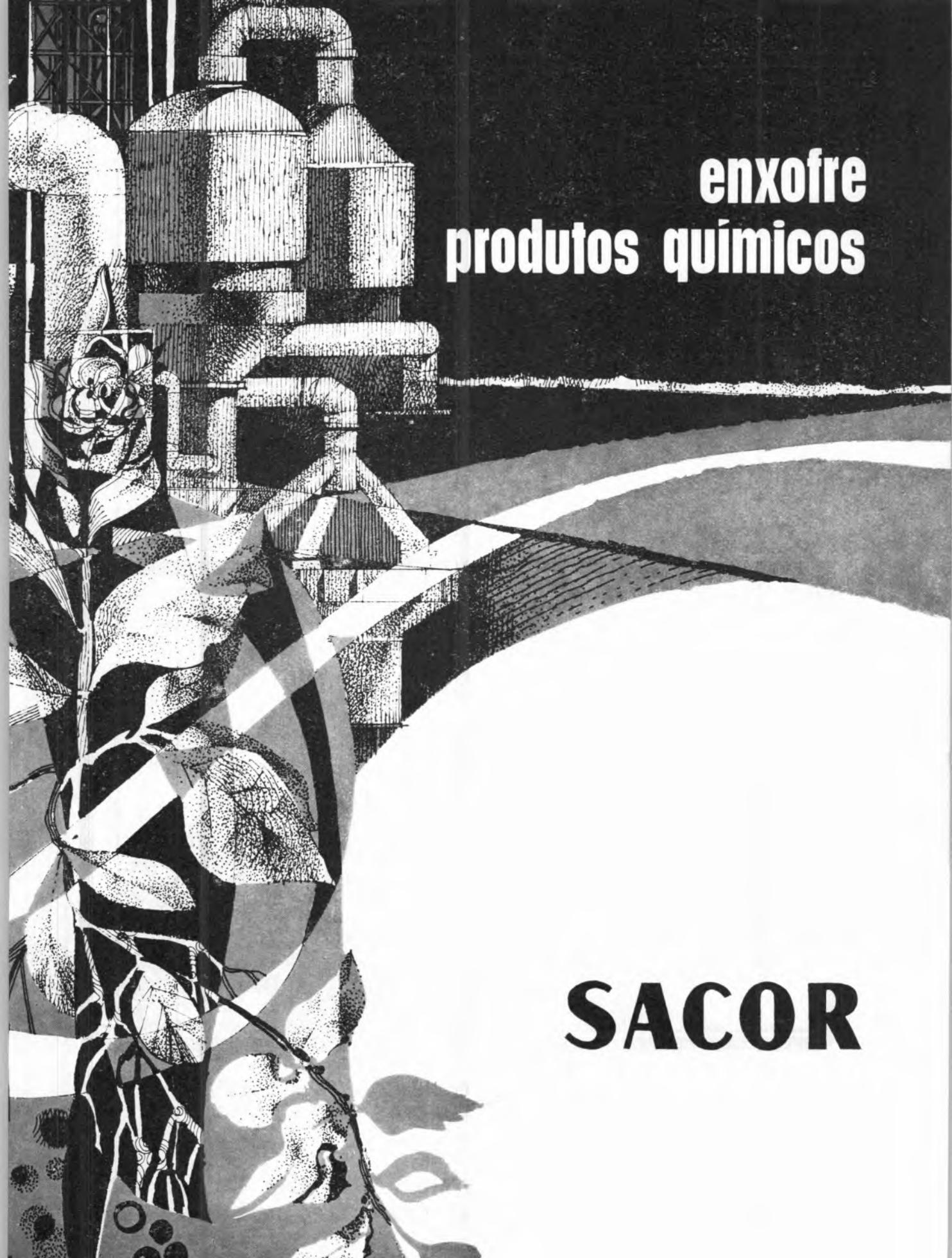
INDUSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

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





**enxofre
produtos químicos**

SACOR

Firestone

apresenta
um pneu
sensacional!

SPORT 200 NOVO *Radial*

FABRICADO EM ALCOCHETE



- * MAGNÍFICA "PERFORMANCE" EM ALTAS VELOCIDADES
- * EXCEPCIONAL DURAÇÃO

DESCUBRA UM NOVO PRAZER DE CONDUZIR

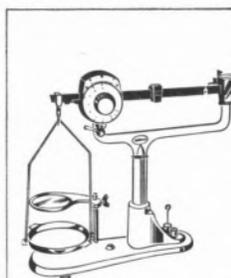
ULTRA-TERMOSTATOS LAUDA

de nova linha

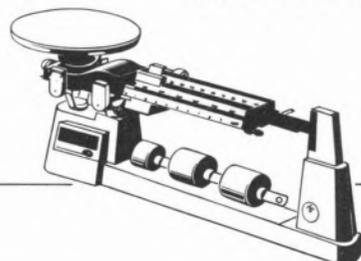


grande variedade
de modelos

precisão de 0,01°C
possibilidades
de circulação
até 15 l/min.

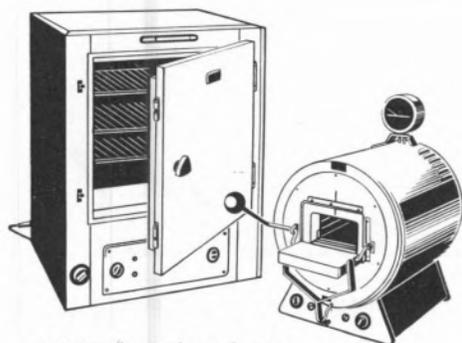


a linha mais
completa de
pequenas balanças
para os usos
mais diversos
em qualquer
laboratório



ESTUFAS
E FORNOS

Heræus



construção muito robusta
ótimo acabamento
grande variedade de modelos
completa assistência técnica

"ISOMANTLES" ISOPAD



mantas eléctricas
para usos
laboratoriais

o mais moderno
sistema de
aquecimento para
balões, funis,
copos, etc.

- limpo
- prático
- eficiente

Unidades de extracção para aparelhos de Soxhlet e para
ataque em Kjeldahl. Conjuntos especiais para micro-análise.
Fitas para aquecimento 'ISOTAPES'

ISOPAD LIMITED—Herts, England

PEÇA-NOS CATÁLOGOS DESCRITIVOS E PREÇOS

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C^A, L^{DA}

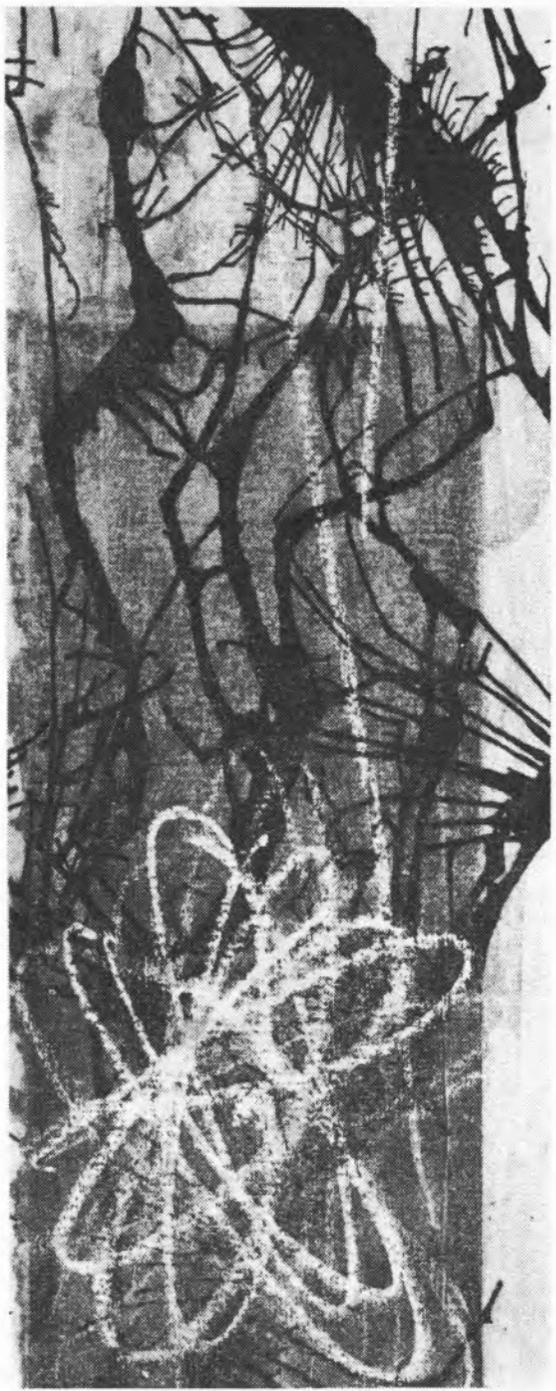
PORTO: Rua de Santo António, 137 a 145 - Telefone - P.P.C.A. 20254

LISBOA: Rua Antero de Quental, 17-1º - Telefones - 553366 e 535038

produtos para a indústria

- ÁCIDO CLORÍDRICO *
- ÁCIDO FOSFÓRICO *
- ÁCIDO NÍTRICO *
- ÁCIDO SULFÚRICO *
- AMÓNIA *
- AMONÍACO ANIDRO *
- CINZAS DE PIRITE PURIFICADAS *
- GRANULADO FERROSO *
- NITRATO DE AMÓNIO *
- OLEUM SULFÚRICO *
- SILICATO DE SÓDIO *
- SULFATO DE AMÓNIO *
- SULFATO DE COBRE *
- SULFATO DE SÓDIO ANIDRO *
- SULFATO FERROSO *
- SULFURETO DE CARBONO *
- UREIA *

- CHUMBO ELECTROLÍTICO *
- COBRE ELECTROLÍTICO *
- OURO ELECTROLÍTICO *
- PRATA ELECTROLÍTICA *
- ENXOFRE *
- SELÉNIO CINZENTO EM PÓ *



S.P.P.

FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas



UTILIZAMOS

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

OFERECEMOS

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

MINAS E METALURGIA S. A. R. L.

uma nova indústria nacional

ALBERGARIA A NOVA

TELEF. 5 41 23

fábrica portuguesa de

CARBONETO DE TUNGSTÉNIO e todas as suas aplicações

produtos

palbit

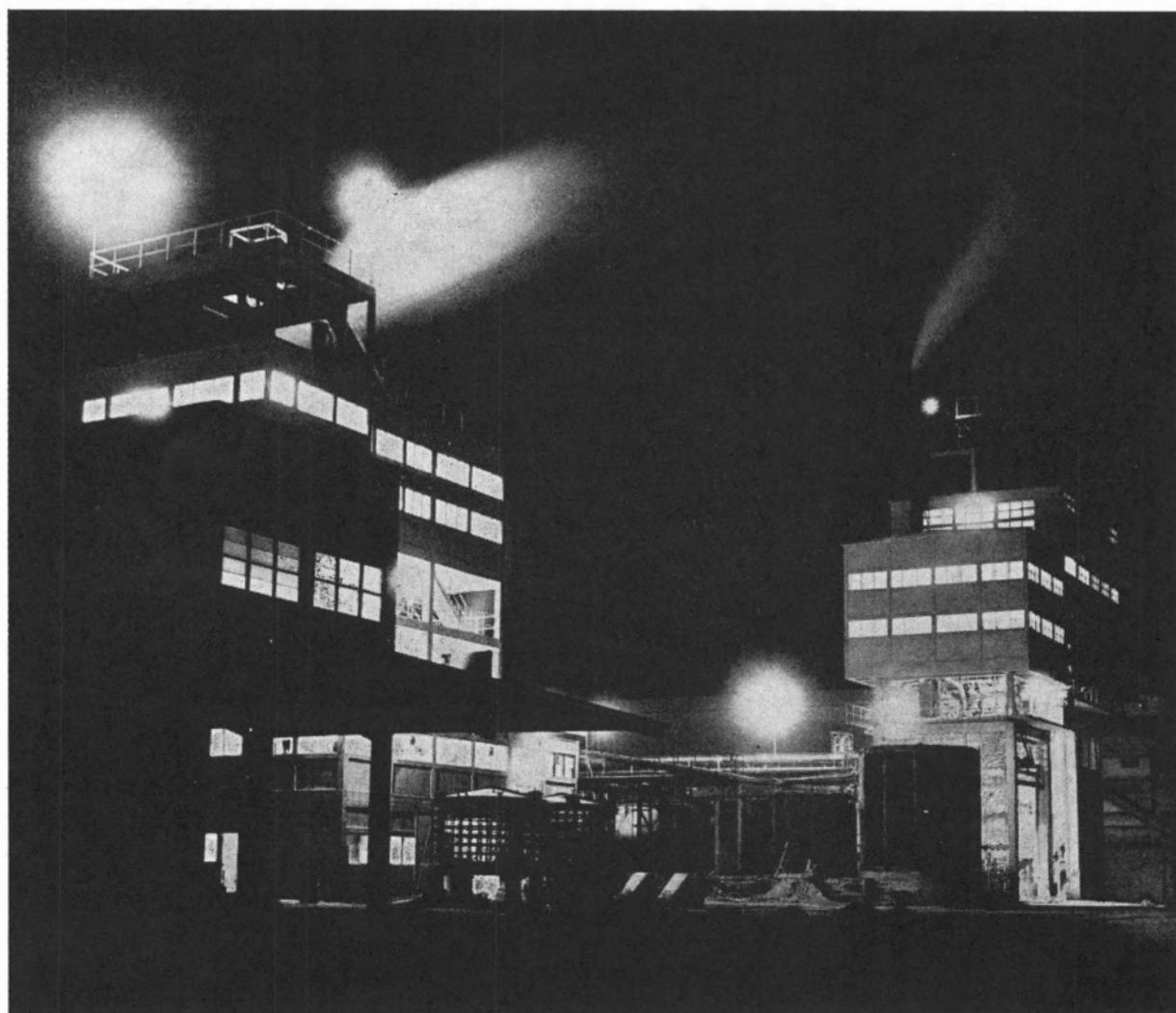
um sinónimo de alta qualidade

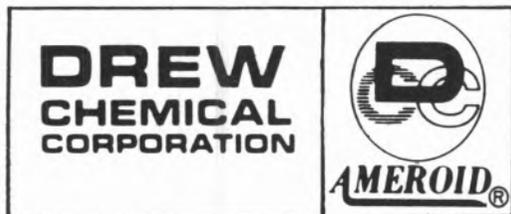
BARRENAS ♦ BITS ♦ FERROS DE TORNO
MATERIAL PARA MÁQUINAS FERRAMENTAS
PASTILHAS ♦ FIEIRAS ♦ EBONITAGEM
LIGAS COM FORTE TEOR DE TUNGSTÉNIO PARA CONTACTOS ELÉCTRICOS



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



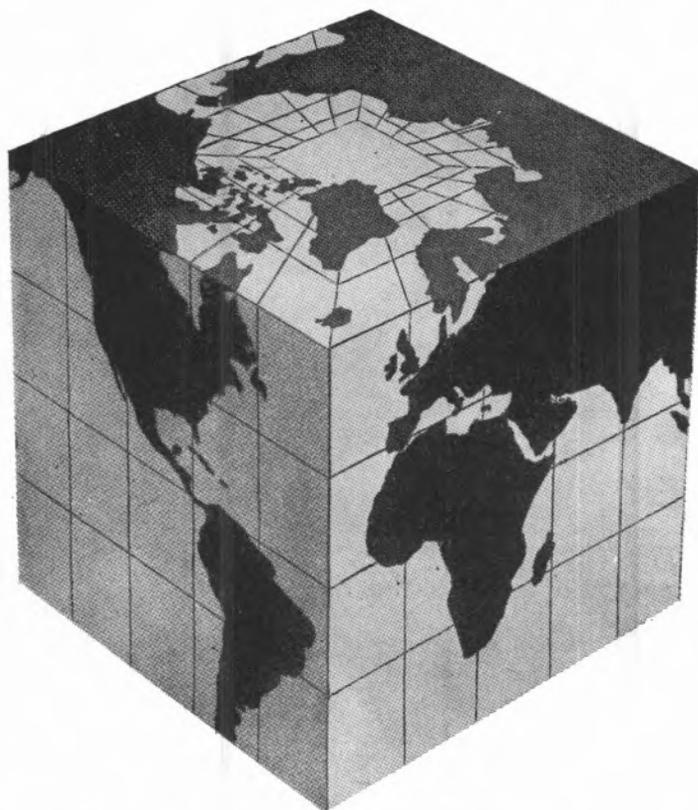


OS PRODUTOS QUÍMICOS

AMEROID®

SÃO ESPECIALMENTE CONCEBIDOS PARA AS SEGUINTE
APLICAÇÕES:

- TRATAMENTO DE ÁGUAS
- TRATAMENTO DE COMBUSTÍVEIS
- MANUTENÇÃO DE EQUIPAMENTO



OS PRODUTOS

AMEROID

ESTÃO EM

TODOS OS

CANTOS

DO MUNDO

AJAX
 AMSTERDAM
 ANTWERP
 ARUBA
 ASHTABULA
 AUGUSTA
 BALBOA
 BALTIMORE
 BARCELONA
 BEAUMONT
 BILBOA
 BOMBAY
 BORDEAUX
 BOSTON
 BREMEN
 BROWNSVILLE
 BUENOS AIRES
 BUFFALO
 CADIZ
 CALCUTTA
 CAPE TOWN
 CEUTA
 CHARLESTON
 CHICAGO
 CLEVELAND
 COLON
 CORPUS CHRISTI
 CRISTOBAL
 CURACAO
 DETROIT
 DULUTH SUPERIOR
 DUNKIRK
 DURBAN
 EMDEN
 FT. LAUDERDALE
 FLUSHING
 FREMANTLE
 GALVESTON
 GENOA
 GHENT
 GÖTEBORG
 HALIFAX
 HAMBURG
 HONG KONG
 HOUSTON
 IMMINGHAM
 JACKSONVILLE
 KIEL CANAL
 KITAKYUSHUSHI
 KOBE
 LAS PALMAS
 LE HAVRE
 LISBOA
 LIVERPOOL
 LONDON
 LOS ANGELES
 MARSEILLE
 MELBOURNE
 MIAMI
 MOBILE
 MONTEVIDEO
 MONTREAL
 NAGASAKI
 NANTES
 NAPLES
 NEWCASTLE
 NEW ORLEANS
 NEW YORK
 NORFOLK
 OSAKA
 OSLO
 PAINSVILLE
 PALERMO
 PHILADELPHIA
 PIRAEUS
 PORT COLBORNE
 PORT DE BOUC
 PORT SAID
 PORTLAND, ME.
 PORTLAND, ORE.
 QUEBEC CITY
 RIJEKA
 RIO DE JANEIRO
 ROTTERDAM
 ROUEN
 SAN FRANCISCO
 SAN PEDRO
 SAO PAULO
 SAVANNAH
 SEATTLE
 SINGAPORE
 SOUTHAMPTON
 ST. JOHN N.B.
 SWANSEA
 SYDNEY
 TAMPA
 TARANTO
 TENERIFFE
 TOLEDO
 TORONTO
 TRIESTE
 VALLETTA
 VENICE
 WEST VANCOUVER
 WILHELMSHAVEN
 YOKOHAMA

Representado em Portugal e Províncias Ultramarinas por:

TERMO-TÉCNICA, LDA.

Largo de S. Julião, 12, 2.º-Dt.º — Telef. 32 77 66, 3 50 70, 3 52 50 — LISBOA-2

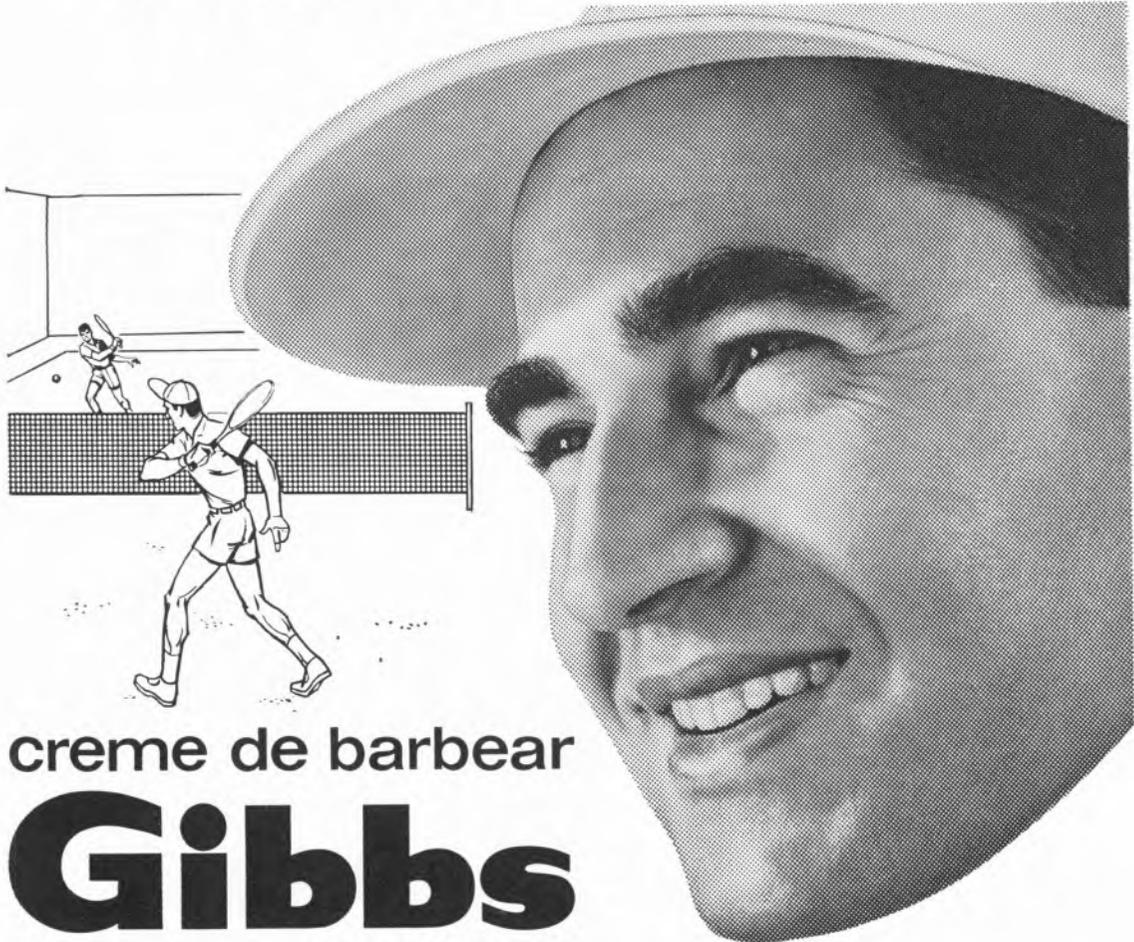
Agente no Norte

ARNALDO NASCIMENTO

Rua Faria Guimarães, 74-78 — Telef. 490404 — PORTO

ASSISTÊNCIA TÉCNICA COM PESSOAL ESPECIALIZADO

Especial para a barba dura



creme de barbear

Gibbs

COM G-11

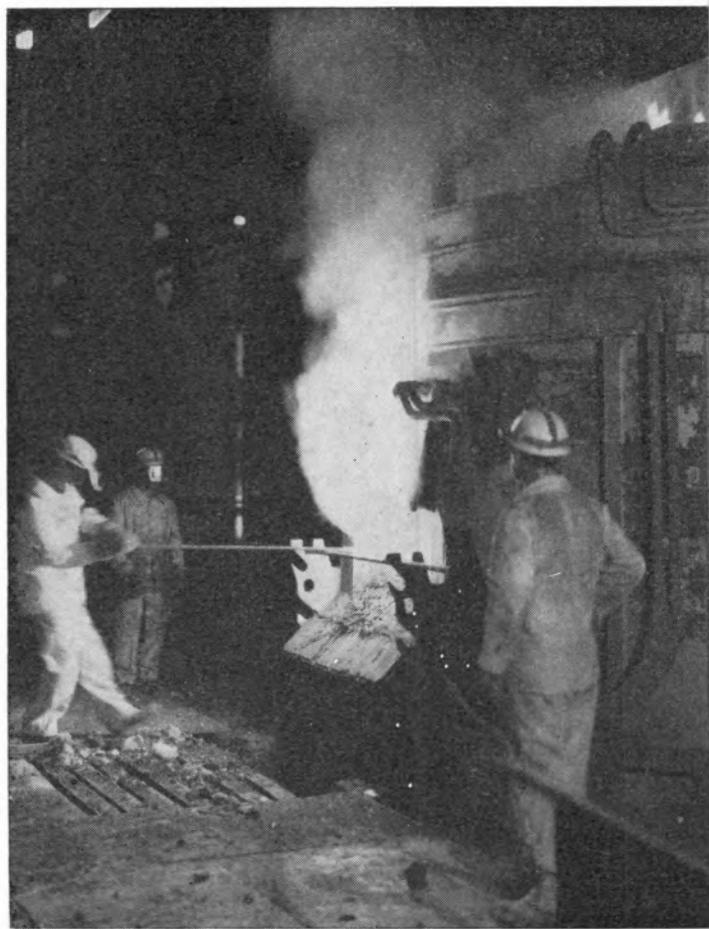
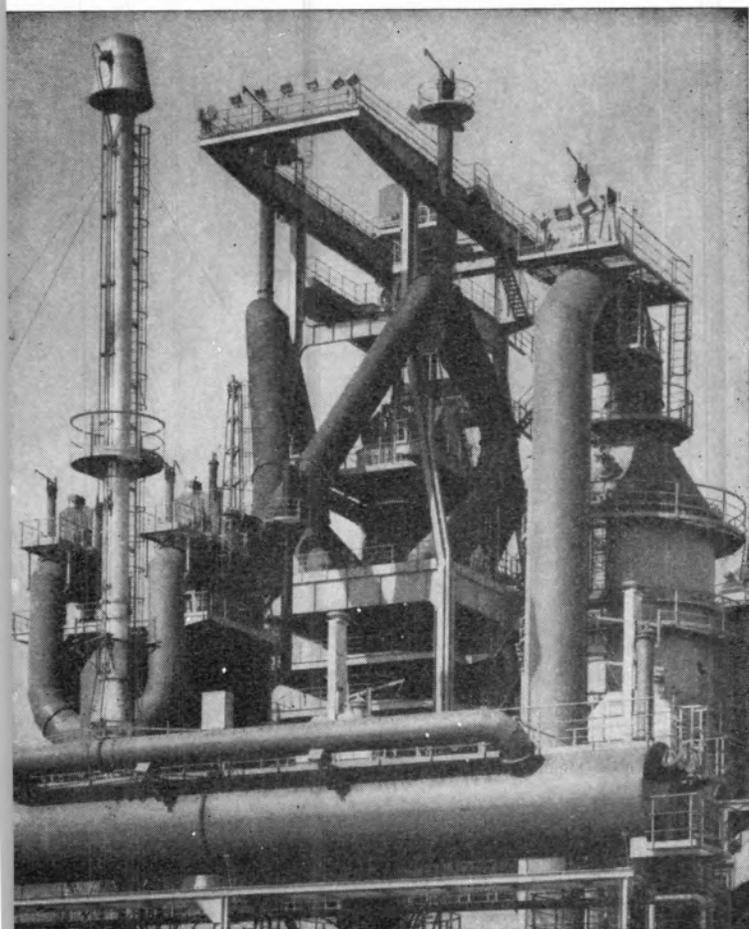
Gibbs amacia a barba. Mesmo a barba mais dura cede facilmente com esta espuma abundante e espessa.

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.



LEVER 63-06-04



**aço português
produtos siderúrgicos**

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

RUA BRAAMCAMP 7 LISBOA



**PROTECÇÃO TOTAL
DAS SUAS CULTURAS,
COM PESTICIDAS**



**OS ADUBOS DAS
BOAS COLHEITAS**



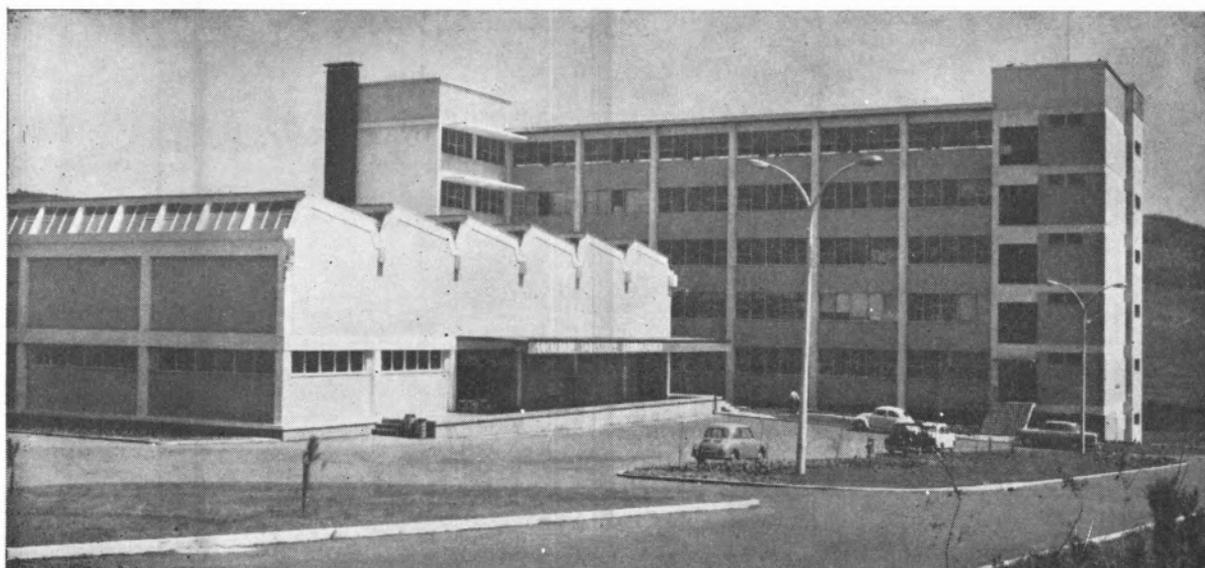
NITRATOS DE PORTUGAL

**CAMINHO CERTO
DO BOM
AGRICULTOR**

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 seculos 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

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

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

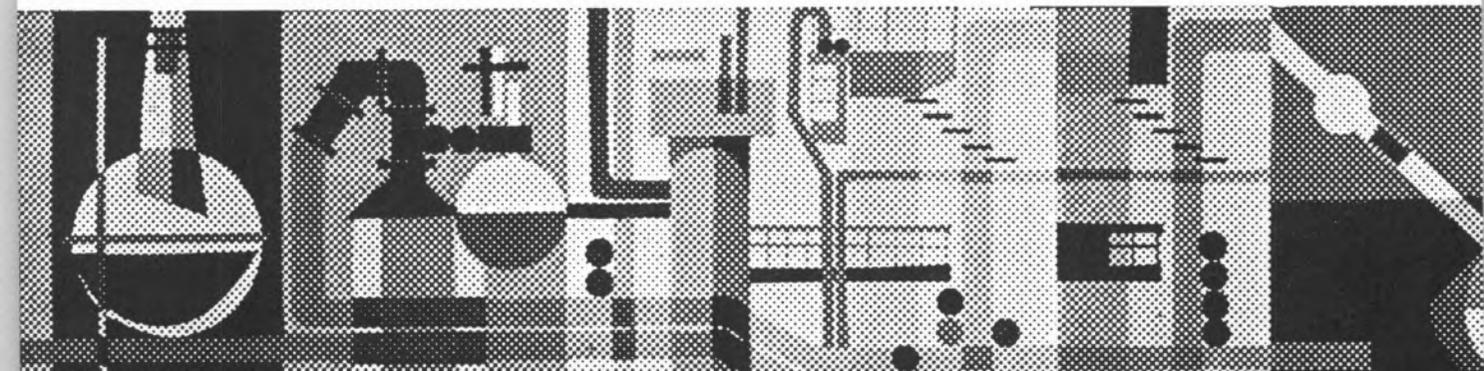
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

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

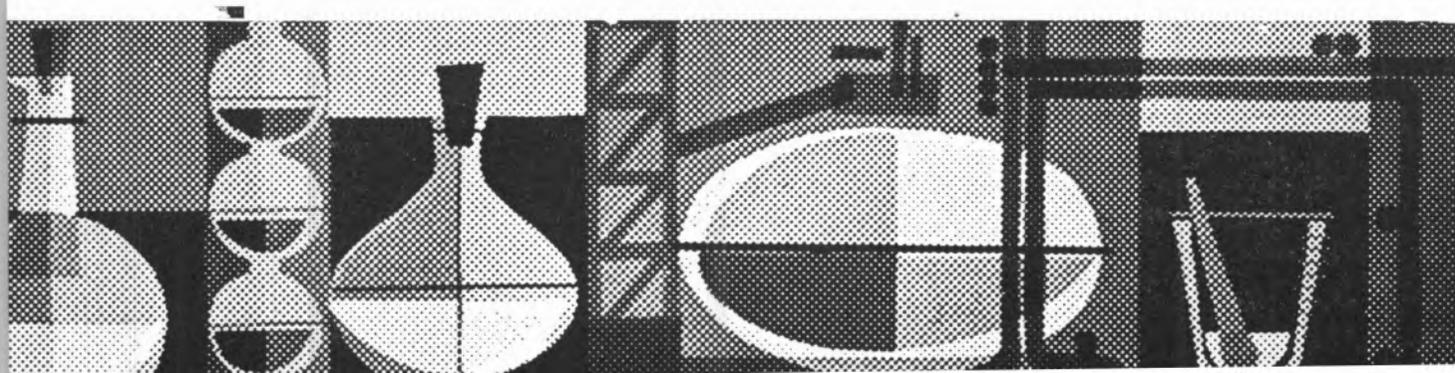




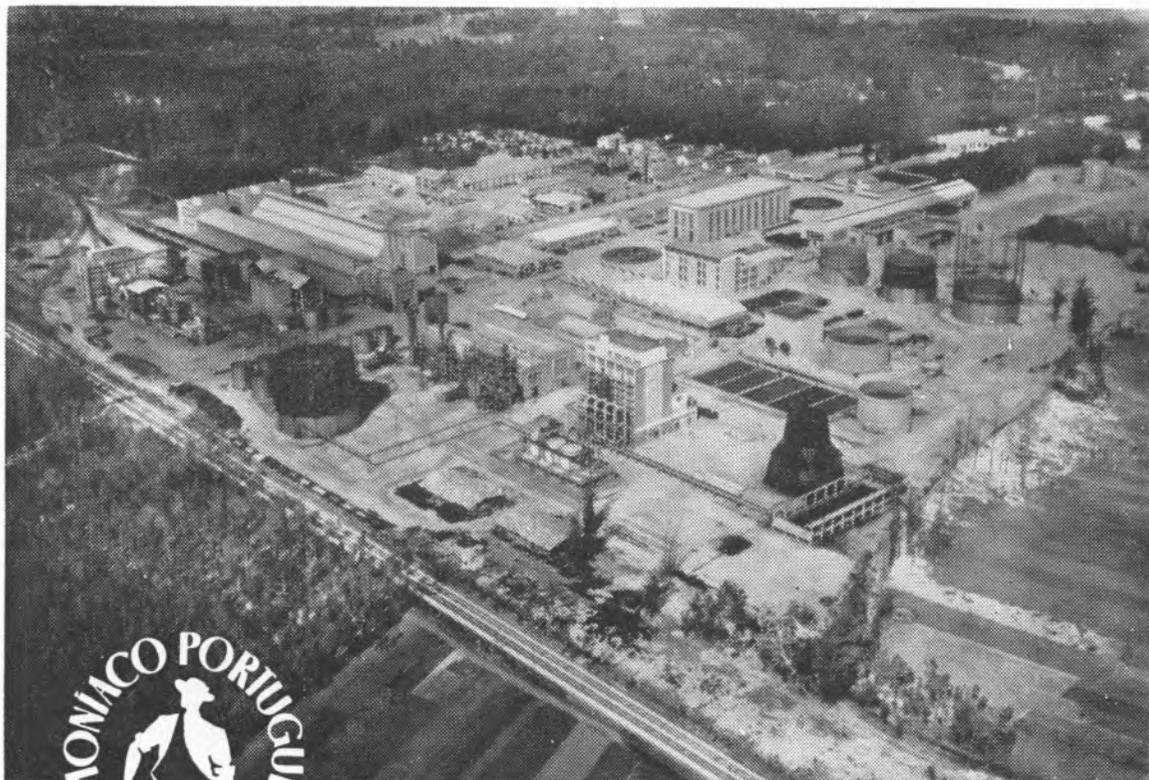
FABRICOS CIENTIFICAMENTE ESTUDADOS E CONTROLADOS

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

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



"AMONIACO PORTUGUÊS", S.A.R.L.



Estas são as instalações fabris de «AMONIACO PORTUGUÊS», S.A.R.L., em Estarreja, onde desde Fevereiro de 1952 até ao fim de Junho de 1968 se produziram cerca de 1 250 000 toneladas de

SULFATO DE AMÓNIO

O adubo azotado que a Lavoura experimentou no passado e utiliza no presente, com a confiança saída da experiência feita.

Além do benefício resultante para a Economia Nacional de terem ficado em Portugal divisas que antes eram drenadas para o estrangeiro, acresce que mais de 170 000 toneladas do consagrado fertilizante azotado foram exportadas, nomeadamente para Espanha, Vietnam, Chipre, Inglaterra, Zâmbia, Marrocos, Líbano, Jordânia, Turquia, Iraque, Síria e Irlanda, com a conseqüente entrada dos correspondentes cambiais.



THE ANALYSIS OF STRUCTURE. PART III. ESSAYS IN THE NAIVE ANALYSIS OF ALKANES.

R. I. REED

Chemistry Department,
The University,
Glasgow, U. K.

Lecture given at the Faculty of Sciences of the University of Lisbon in the 29th of April 1968, sponsored by the British Council and the Portuguese Chemical Society.

The intuitive analysis of the structure of an alkane is usually conducted by the, at least, implicit comparison of the unknown with one or more reference compounds. In the study of these compounds, this has led to the following empirical rules:

- (i) fragmentation of the parent molecular ion is favoured at points of chain branching with the preferred elimination of the longest branch;
- (ii) ions of even mass often arise in association with such fissions, the consequence of a concomitant hydrogen rearrangement; and
- (iii) the parent molecular ion of a branched chain alkane is less abundant than that of the isomeric alkane.

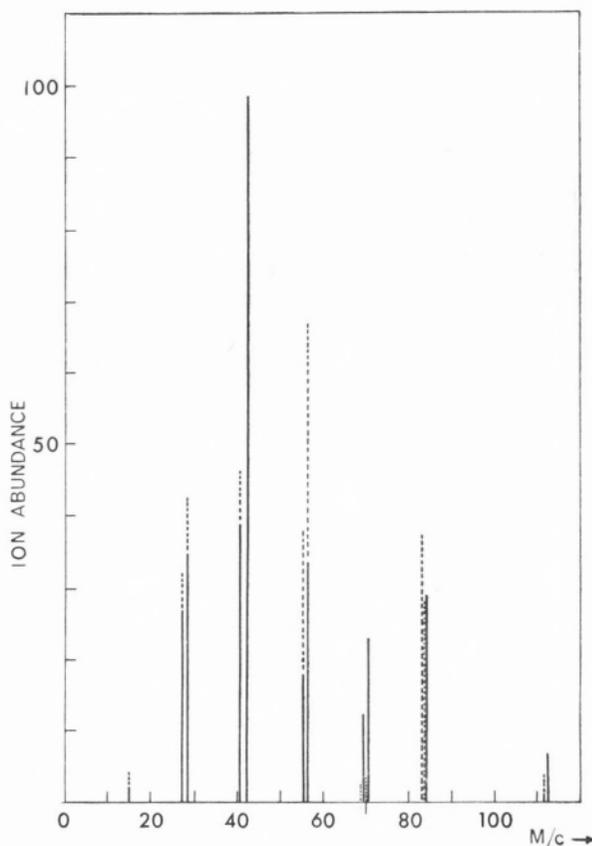


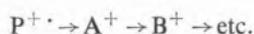
Fig. 1

— *n*-octane

- - 3-methyl-3-ethylpentane

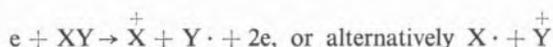
It is intended to investigate how far these «rules», particularly the first two, may be used to determine the overall structure of an unknown alkane; which undertaking gives rise to the following three problems:

- (i) the possibility exists that isomeric ions may be formed in any fission process and that, therefore, the observed ion-current at this mass will be the sum of the individual isomeric ions (1); and
- (ii) as the analytical method employed involves, at least implicitly, the concepts of inclusion and of sets, some relationships may be deduced which are irrelevant to the particular problem which system, however, ensures that all possible arrangements are examined and suitable operations may subsequently be used to remove the undesired structures (2); and
- (iii) the analysis may well be complicated by the occurrence of sequential fragmentations of the form



Such a process almost certainly occurs, but allowance for it cannot be made without some assumptions as to the structure which is sought.

The dissociative ionization process for the molecule XY is considered to be



and this may be replaced by the thermochemically equivalent process



kinetic energy being neglected in the present discussion. It is generally agreed that the bond-dissociation energies of the carbon-carbon bonds in neutral alkane molecules occur in the decreasing order $D(X-Y; \text{primary}) > D(X-Y; \text{secondary}) > D(X-Y; \text{tertiary})$ so that if the dissociation of equal numbers of a normal alkane and a branched-chain isomer are compared under identical reaction conditions, the concentrations of the radicals $X \cdot$ and $Y \cdot$ would be greater from the branched than from the straight-chain alkane (3).

Provided the structure of the ion $\overset{+}{X}$ obtained from the two isomers is the same — an assumption which is difficult to test and is here assumed — then for identical conditions in each experiment the concentration of the ion $\overset{+}{X}$ will be greater for the branched chain isomer.

For the present purpose it is necessary only that the inequality $I(X \cdot; \text{primary}) < I(X \cdot; \text{secondary}) < I(X \cdot; \text{tertiary})$ should be valid, where I is the ionization potential of the appropriate free-radical $X \cdot$.

Hence, with the above restriction that the spectra should be obtained under identical conditions — a problem discussed in a subsequent communication — the abundance of the ion $\overset{+}{X}$ obtained from the alkane $[X_E]$, supposing this to be the branched structure, will be greater than from the normal alkane $[X_K]$, the reference compound. In consequence $[X_E]/[X_K] > 1$ where the two quantities are expressed in the same units. As the present discussion is confined to hydrocarbons this argument will also apply to the ion $\overset{+}{Y}$; so that for the ions which are formed by the alternative ionization in the same process, the ratio $[Y_E]/[Y_K] > 1$ is also a valid assumption. Thus, ion abundance ratios which are greater than unity should appear in pairs and, moreover, the sum of their masses should give that of the parent molecular ion i. e. $m/e (\overset{+}{X} + \overset{+}{Y} = \overset{+}{E})$. In their investigations into the ionization cross-section σ for electron impact, OTVOS & STEVENSON (4) concluded that:

- (i) the ionization cross-section depended to a marked extent upon the constitution of the molecule rather than upon its structure; and
- (ii) a fair estimate of this cross-section could be obtained from the total ion-current (Σ) associated with the mass-spectrum of the compound under examination.

I

Ideally, at least, for the isomeric alkanes the ion-cross section (σ) and hence (Σ) would be the same.

Were these conditions rigorously obeyed, the problem would be much simpler, but even so the uncertainties introduced by the observation that σ is only approximately constant for different isomers, are mostly small. For the present, however, the observed values are considered as being strictly adhered to and employed as if they were mathematically exact.

Occasionally it is observed that even under the same experimental conditions, the total ion-currents (Σ) relating to the various isomers are significantly different, but for the present analysis it is sufficient to adjust the scale of the ion-currents of the mass-spectra so that the Σ values for the isomers are the same (5).

By convention, the ion-currents of the branched-chain alkane are scaled up or down to bring the Σ value in line with that of the n -alkane.

With this adjustment and the following considerations:

- (i) ions formed at branch-points are more abundant than the same ion from the n -alkane used as a reference; and
- (ii) that such ions in the branched alkane are usually accompanied by abundant rearrangement ions of even mass.

the following conclusion may be justified with the provision that if the ion C_lH_{2l+1} is formed not by fission at a branch-point, but at a carbon atom within a methylene chain.

$$[C_lH_{2l+1}^+; \text{branched}] / [C_lH_{2l+1}^+; \text{straight}] < 1$$

For a general analysis the series of alkyl ions and their associated abundance would seem the most useful; for not only are they formed by simple cleavage so that they may be assigned in pairs by the relationship m/e ($P^+ = X^+ + Y^+$), but they are usually the most abundant of all the ions associated with a given carbon number.

The following notation is here adopted:

- (i) the formula $C_lH_{2l+1}^+$ will be represented by « l »
i. e. $C_3H_7^+$ is recorded as 3;

- (ii) the molecular ion P^+ is represented by the sum of the appropriate alkyl ions in the following way:

$$C_nH_{2n+2}^+ = P^+ = (C_lH_{2l+1}^+ + C_mH_{2m+1}^+)^+ = l + m,$$

the corrected ratio

$$\frac{[C_lH_{2l+1}^+; \text{branched}]}{(\Sigma; \text{branched})} \times \frac{(\Sigma; \text{straight chain})}{[C_lH_{2l+1}^+; \text{straight chain}]}$$

will be abbreviated to

$$\left(\frac{l_E}{l_K} \cdot \frac{\Sigma_K}{\Sigma_E} \right) = \frac{r}{l}, \text{ and}$$

a further index q_l is introduced such that $q_\Sigma = 1$ if $r_\Sigma \geq 1$ otherwise $q_l = 0$.

As if foreshadowed by the above development and shown below for the particular example of 3-methylheptane, the individual ratios which are either unity or zero are distributed in a symmetric way.

Table No. 1

C_nH_{2n+1}	l	l_E	l_K	r_l	q_l
15	1	3.90	3.00	1.08	1
29	2	42.50	34.50	1.02	1
43	3	100.00	100.00	0.83	0
57	4	67.30	34.20	1.64	1
71	5	3.05	28.30	0.09	0
85	6	48.60	29.50	1.37	1
99	7	0.76	0.07	9.03	1
114	(8)	2.99	6.74	0.37	(1)
Σ		485.26	403.71		
$r_l = \frac{l_E}{l_K} \cdot \frac{\Sigma_K}{\Sigma_E} = \frac{l_E}{l_K} \cdot \frac{403 \cdot 71}{485 \cdot 26}$					

More precisely it will be recalled that if X^+ ($[C_lH_{2l+1}]^+$) is more abundant for the branched chain structure, so also is Y^+ ($[C_mH_{2m+1}]^+$) but that this condition way only operate reliably for $l < l$, $m < n$ where « m » is the number of atoms in the parent molecular ion. If $l, m = n$, then the fragmentation is of the following kind:

$C_nH_{2n+2} \rightarrow C_nH_{2n+1}^+ + H \cdot$ or, less likely, the alternative ionization process $C_nH_{2n+2}^+ \rightarrow H^+ + C_nH_{2n+1}^+$. However, the ionization potential $I(H \cdot) = 13.60 \text{ eV}^6$ is greater than the average range of values for the alkyl radicals, the highest of which $I(CH_3 \cdot) = 9.59 \text{ eV}^7$ so that the abundance of the hydrogen ion will be small; hydrogen atoms or ions may well originate by the further decomposition of the other ions in the spectrum which are not of the alkyl group of ions; the carbon-hydrogen bond-dissociation energy ($\approx 3.92 \text{ eV}$) is greater than the usual value for a carbon-carbon bond ($\approx 2.87 \text{ eV}$) with the result that the fission of the latter almost obscures the former; and most spectrometers require different adjustments from those for all the other ions to determine the abundance of hydrogen ions, so that the complete spectrum cannot be scanned under

a single set of conditions. Accordingly the alkyl ion $l = n$ is excluded from the argument.

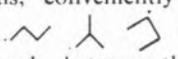
The distribution of the q_l values may now be defined.

For the molecular species $C_nH_{2n+2}^{+}$ the alkyl ions of importance will be included in the series $l = 1 \dots (n-1)$ and if these are arranged equidistantly along an x-axis they should group in pairs, i. e. $l = 1, (n-1)$; $l = 2, (n-2)$ etc. The centre of the system will be at the carbon atom $l = n/2$ if the molecule has an even number of carbons, and on the bond between $l = \frac{n-1}{2}$ and $\frac{n+1}{2}$

if the number is odd. In either case, l values which are equidistant from the centre should have similar q_l values. Thus for 3-methylheptane $l = 2, q_2 = 1$ and $l = 6, q_6 = 1$. Moreover, $\frac{1}{2}(2 + 6) = 4$, the subscript corresponding to the centre of the system. In a similar way, if $n = 9$ as in 2,2-dimethylheptane $l = 4, q_4 = 1$; $l = 5, q_5 = 1$ and $\frac{1}{2}(4 + 5) = 4\frac{1}{2}$ which again is the centre of the system.

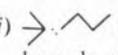
In the further development the hydrogens will not be considered and it is to be understood that all unallocated valencies of the carbon atoms are saturated by hydrogen atoms save the free-radical, the site of which is indicated by \cdot .

In the determination of the structure of the molecule one derives $l + m$, where $1 < l, m < n/2$ or $\frac{n-1}{2}$ and $m = n - l$. For example in the case of 3-methylheptane there are three such pairs 4,4; 2,6; and 1,7. This implies a limitation in the choice of structures for as the pair 3,5 does not occur, the systems considered must contain neither a 3 nor a 5 as a sub-grouping. A further difficulty may be mentioned which cannot be solved at this time namely that a particular group may occur more than once, as the methyl and for that matter the ethyl groups in 3,4-dimethylhexane. The general theory is as yet insufficiently developed to deduce with a reasonable probability the presence of two similar branches if the abundance of a given ion is large enough.

To return to 3-methylheptane, there are four butyl radicals, conveniently represented in the following way:  and  where the lines represent the bonds between the carbon atoms and the unattached end of such a line represents a terminal carbon. Therefore, these represent n-butyl, sec-butyl, iso-butyl, and tert-butyl. The structure  may be ignored as it includes a three carbon sub-group which does not

occur in the preferred fissions. There are also further combinations of the preferred groups which must be excluded:

(i)  leads to n-octane which does not possess the necessary branch-point, while

(ii)  do not contain a two-carbon branch as required by the analysis.

The general requirement is to construct all possible combinations of the appropriate radicals such that the pair sum to give a molecule having the required number of carbon atoms, one or both of these radicals must contain any smaller group which was detected by the original analysis, and any structural units which do not appear originally are not accidentally included as smaller elements of the two groups considered.

Therefore, in the present example the acceptable combinations become   and  namely 3-methylheptane, 2,2',3-trimethylpentane, and 3,4-dimethylhexane. It may be shown, merely by

Table No. 2

% ABUNDANCE

m/e	3-methylheptane	3, 4-dimethylhexane	2, 2', 3-trimethylpentane
15	3.90	3.92	3.66
27	32.0	28.9	13.6
29	42.5	48.5	22.8
39	15.8	15.1	9.42
41	46.8	56.3	32.6
42	8.15	3.98	22.8
43	100.0	68.6	—
53	—	3.27	—
55	10.7	9.74	5.53
56	37.9	100.0	56.6
57	67.3	79.6	100.0
69	2.69	3.14	1.10
71	3.05	1.56	0.38
84	27.0	7.25	2.97
85	48.6	38.2	—
86	2.98	2.37	—
99	0.76	0.33	2.93
114	2.99	2.18	0.03
Σ	485.18	501.31	296.38
Σ (n-octane) = 403.75			

writing out all the structures, that, while, in principle, the two alkyl groups containing two and six carbons respectively yield seventeen isomers, this number is reduced to the above three when the forbidden combinations and the repeated structures are removed; the same is also true of the remaining pair (1,7). That the four structures deduced above have similar mass-spectra is shown by the table 2.

Deducing the possible number of isomers for an alkane, containing a given number of carbon atoms, has had a long and interesting history (9,10). The number of someric alkyl radicals has not been discussed directly although the number may be readily obtained from the isomeric alcohols by removing the hydroxyl group (11). While this gives the total number of such isomers and provides an important check upon other methods of enumeration it does not solve the problem of immediate interest to us and accordingly the following method is preferred.

Hitherto, in the discussion, the addition of two radicals⁸ leads to a molecular formula, but in the present development such additions lead to the formation of a further radical which may be reached by the elements of another number pair. Accordingly, the ions once determined are rearranged as shown in the table 3.

If the corresponding analysis is carried out with the pair 2,6 there will be, theoretically at least, seventeen isomers which, by removing the disallowed combinations of radicals and repeated structures, will reduce to four. In a similar way the thirty-nine possible combinations for the system 1,7 will again be reduced to the same four. In general, therefore, it is preferable to begin the analysis with l and m so chosen that $|l-m|$ is the minimum acceptable value for by so doing fewer redundant structures are generated.

The problem of what is to be regarded as the allowable variation in the ratio and which is still to be regarded as unity may become acute, as in the case of 2,2,3-trimethylheptane in which the ratio of $2_u/2_k = 0.951$ instead of unity or greater as is required by the simple theory proposed. Discussion of this problem of limits would be too great a diversion at this point and will be the subject of a subsequent study.

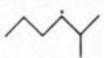
The method of analysis has been used primarily to reduce the number of possible isomers which need to be considered as in the example of the octanes where three isomers only are acceptable. A survey of the octanes and nonanes shows that for the former

there are ten structures, whilst for the latter there are eleven which behave in strict accord with the above postulates.

Consider the alkyl radical $l(C_l)$ to be made up of the branch carbon atom with the odd electron represented by * and the remaining C_{l-1} carbon atoms joined to it. Because the branch atom, or articulation point, may bear one, two, or three further carbon systems

Table No. 3

l	Isomers		Branches				
	Total	Class	1	2	3	4	5
1	1	.	.				
2	1	.	1				
3	2	*002	1				
		*011	2				
4	4	*003		1	1		depending upon structure of (3)
		*012	1	1			
		*111	3				
5	8	*004				1	remainder found under (4)
		*013	3	1			etc.
		*022					
		*112					
6	17	*005					
		*014					
		*023					
		*113					
		*122					
7	40 ⁽¹⁾	*006					
		*015					
		*024					
		*033					
		*114					
		*123					
		*222					
8	90 ⁽²⁾	*007					
		*016					
		*025					
		*034					
		*115					
		*124					
		*133					
		*223					

(¹) The correct number is 39 so that one structure namely  is counted twice

(²) Here the correct number is 89 so that one structure is counted twice over. While it is perfectly feasible to remove this possibility which can only arise when the representation contains a sub-element which occurs twice over (in the two cases now discussed there are *033 and 233) it does not seem worthwhile.

Table No. 4

A. P. I. No.	Alkane	<i>l, m</i>
148	2-methylpentane	3,3; 1,5;
149	3-methylpentane	2,4; 1,5;
150	2,2-dimethylbutane	2,4; 1,5;
151	2,3-dimethylbutane	3,3; 1,5;
15	2-methylhexane	3,4; 1,6;
16	3-methylhexane	3,4; 2,5; 1,6;
17	3-ethylpentane	2,5; 3 (1)
18	2,2-dimethylpentane	3,4; 1,6;
19	2,3-dimethylpentane	3,4; 2,5; 1,6;
20	2,4-dimethylpentane	3,4; 1,6;
21	3,3-dimethylpentane	2,5; 1,6; 3 (1)
22	2,2,3-trimethylbutane	3,4; 1,6;
40	2-methylheptane	3,5; 1,7;
41	3-methylheptane	4,4; 2,6; 1,7;
42	4-methylheptane	3,5; 1,7;
43	3-ethylhexane	3,5; 2,6;
44	2,2-dimethylhexane	4,4; 1,7;
45	2,3-dimethylhexane	3,5; 1,7;
46	2,4-dimethylhexane	4,4; 3,5; 2,6; 1,7;
47	2,5-dimethylhexane	3,5; 1,7;
48	3,3-dimethylhexane	3,5; 2,6; 1,7; 4 (1)
49	3,4-dimethylhexane	4,4; 2,6; 1,7;
50	2-methyl-3-ethylpentane	3,5; 1,7;
51	3-methyl-3-ethylpentane	2,6; 1,7;
52	2,2,3-trimethylpentane	4,4; 2,6; 1,7;
56	2,2,3,3-tetramethylbutane	4,4; 1,7;
133	2,2,3-trimethylhexane	3,6; 4,5; 0,8;
136	2,3,3-trimethylhexane	3,6; 0,8;
140	3,3-diethylpentane	2,7;
144	2,3,3,4-tetramethylpentane	3,6; 0,8;
245	2-methyloctane	3,6; 0,8;
335	3-ethylheptane	4,5; 2,7;
338	2,4-dimethylheptane	4,5; 3,6; 0,8;
343	3,5-dimethylheptane	4,5; 2,7; 0,8;
344	4,4-dimethylheptane	3,6; 0,8;
839	2,2-dimethylheptane	4,5; 0,8;
479	2-methylnonane	3,7; 0,9; 4 (1)
480	2,3-dimethyloctane	5,5; 3,7; 0,9;
522	3,3,5-trimethylheptane	4,6; 5,5; 2,8; 0,9;
529	2-methyl-5-ethylheptane	4,6; 2,8; 3,7; 0,9;
559	2,2,4-trimethylheptane	5,5; 4,6; 3,7; 0,9;
560	2,2-dimethyl-4-ethylhexane	5,5; 4,6; 2,8; 0,9;
565	5-methyl-5-ethylheptane	5,5; 3,7; 2,8; 0,9;

Figures in Clarendon type are those which should be present upon the simple theory here advanced, but are in fact absent.

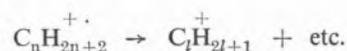
(1) Values which appear although not required to do so on simple theory.

(2) Values of *l* which were not measured and are included because the complementary ion is present.

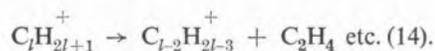
the remaining carbon atoms must be attached in every possible way. This provides a method of enumerating all the isomeric radicals thus: ethyl will be represented by / or * 0, 0, 1 and the propyl radicals, of which there are two by ^, or * 0, 0, 2 and >, or * 0, 1, 1, being the n-propyl and isopropyl radicals respectively. The butyl group has four possible structures: *, 0, 0, 3 in which the substitution of the two propyl radicals will yield n- and sec-butyl *, 0, 1, 2 which is iso-butyl; and *, 1, 1, 1 which is tert-butyl respectively. To derive the amyl radicals a corresponding enumeration is employed and its iterative character is shown by the fact that the four butyl radicals may be substituted in *, 0, 0, 4 to produce four of the eight possible radicals. The larger radicals may be arrived at by the same step-wise method.

There is a further consideration in the present study, namely that it is important to know the nature of the groups attached at any branch-point; even those within the radical *l* for these should appear in the spectrum also and will be represented in the structure. These are obtained from the seventeen octanes and thirty-seven nonanes examined. The failure of this simple analysis to detect all forms of branched alkane becomes more marked as the homologous series is ascended. Some of the reasons for this failure are as follows:

- (i) the requirement that the mass-spectra of the unknown and reference compounds should be obtained under identical conditions is very difficult to realize when the pure compounds are run separately, if only for the reason that even under the best operating conditions mass-spectrometers rarely reproduce a spectrum within five per cent;
- (ii) the relative heights of the ions are temperature sensitive in accordance with the predictions of the quasi-equilibrium theory (12) and this is particularly noticeable for the ions deriving from certain branched hydrocarbons (13); and
- (iii) the basic assumption of the analysis, that the ions arise only by a single fission of the parent molecular ion is a little too simple. There is good evidence to suggest that in addition to the primary cleavage



other alkyl ions are generated by the loss of ethylene from the fragment ions so formed leading to smaller ions



Moreover, rearrangements and even ring closure are also suspected (15).

Further application of the simple assumptions is possible, however, on recalling that the $q = 1$ values be distributed symmetrically with respect to the centre of the formal, linear structure already discussed. In the many instances where this is not so, the structure may be so modified either by the deletion of the unpaired element, or by the addition of its complement.

Unfortunately there is little reliable theoretical consideration which may be applied to aid the correct choice of these two alternatives. On the slender arguments (iii) above which implies that the abundance of ions of lower mass tend to be overestimated while the higher numbers are correspondingly underestimated; the balance of the probabilities would indicate that if the unpaired element is the lower mass of the hypothetical pair it should be deleted, while if the higher, its lower complement should be added.

The consequence of this arbitrary operation may be to increase the number of possible isomers which include the unknown structure, but on the other hand it extends the value of the analytical method considerably as is shown by the number of compounds which may be added to those acceptable on a strict application of simple theory.

It will be seen that in many instances the element that is missing — here included in clarendon type — is one of the innermost pair i. e. that in which $|l-m|$ is a minimum. In these, the addition of the missing element will reduce the number of isomers to be considered as was previously discussed. In other examples, however, the above pair of elements appears as a result of the initial analysis and the missing element belongs to a more widely spaced pair e. g. in 2,2,4-trimethylhexane. In such circumstances the number of possible isomeric structures to be considered will not be reduced by inclusion of the missing element. Therefore, the failure of $q_2 = 1$ to appear when the complementary element δ is present is often unimportant and, for the same reason, the failure to record an abundance value for

Table No. 5

A. P. I. No.	Alkane	<i>l, m</i> Deletion (1)	Addition (11)	Structural possibilities
Heptanes				
18	2,2-dimethylpentane	1,6;	3,4;	7 6
21	3,3-dimethylpentane	1,6;	2,5;	6 5
171	2,3,3-trimethylbutane	1,6;	3,4;	7 6
Octanes				
40	2-methylheptane	1,7;	3,5;	15 5
48	3,3-dimethylhexane	1,7; 3,5;	2,6;	5 1
52	2,2,3-trimethylpentane	1,7; 4,4;	2,6;	5 4
54	2,3,3-trimethylpentane	1,7; 3,5;	2,6;	5 1
55	2,3,4-trimethylpentane	3,5;	1,7;	5 5
Nonanes				
134	2,2,4-trimethylhexane	x,8; 4,5;	2,7;	
143	2,2,4,4-tetramethylpentane	x,8;	4,5;	
247	4-methyloctane	x,8; 3,6;	4,5;	
336	4-ethylheptane	3,6;	2,7;	
340	2,6-dimethylheptane	x,8;	3,6;	

The number in Clarendon type in the «adition» column is that element which does not appear automatically in the generation of the q numbers, and is added to conform to the symmetry requirement.

CH_3^+ thereby denying information about $q_1 = 1$ is generally not a serious omission.

Again, however, the number of compounds capable of being so examined does not rise as rapidly as the number of possible isomeric species on ascending the homologous series so that further consideration of the problem is needed particularly for decanes and above. The argument so far developed is of particular importance in the determination of organic structure when the spectrum has been recorded upon a photoplate, a procedure which, while it has many advantages, suffers from the drawback that the blackening of the plate is not directly proportional to the number of ions falling on it (16). However, the conclusion that the more abundant the given ion the darker will be its image on the photographic plate is a valid one although rather sophisticated methods may be needed to determine the difference. Thus the relative intensities of the photographic images may be used in structure investigations.

Many mass-spectrometers, whatever other limitations they possess are capable of recording fairly precise values of ion-abundances even if their reproducibility is seldom better than some five per cent. It therefore appears profitable to make a more precise investigation into the use of such abundances in structure determination.

A convenient starting point is the concept of entropy a first introduced by CLAUSIUS (17), re-interpreted upon statistical basis for molecular systems by BOLTZMANN (18) extended to information theory by SHANNON (19), and developed by COX (20), KHINCHIN (21) and others. The latter author has proposed a set of criteria which should be obeyed by the system examined. These include (i) the probability entropy defined as $H_{(p_1 \dots p_n)} = \eta$ is concerned with a finite system; (ii) if one only of the events (p_i) has a value of unity and all the others are zero the value of the entire function is zero ($\eta = 0$) i. e. the mathematical equivalent of saying no uncertainty exists in the system and accordingly the «entropy» is a minimum; (iii) if all the probabilities (p_i ; $i = 1, \dots, n$) are equal the function will have a maximum value; and as a corollary (iv) the scheme having fewer, but more probable events will have a value $0 < \eta < \max.$ for the same set of probabilities mentioned under (iii). A suitable function having the desired properties for application to such a system is

$$-\eta = \sum_1^n p_i \log p_i$$

where the logarithms may be taken to any base and with the added condition that $p_i \log p_i = 0$ when $p_i = 0$.

All the postulates may be tested by reference to the mass-spectra of the alkanes and a simple assumption which is of considerable utility in such analyses is to regard the abundances of the ions in any fragmentation pattern as a measure of the probability of the formation of the appropriate ion (p_i). As a statistical concept the sum of all independent probabilities must be equal to the certainty that an event will occur i. e. $\sum_1^n p_i = 1$ which is achieved in the present investigation by expressing the abundance of an arbitrary ion as a fraction of the totality of ions (Σ) so that $p_i = m_i/\Sigma$, where m_i is the abundance of the i^{th} ion species. This is doubtless an oversimplified assumption for all the ions are not produced independently the one of the other, a consideration previously stressed. It is here

assumed, however, that all the ionization probabilities are independent events and that this assumption is sufficiently accurate for the ions chosen in structure determination; that errors so introduced are slight; and that such errors are further reduced by the consideration that to a fair approximation the same errors will occur to a comparable extent both in the unknown and in the reference compound.

A consideration of the present method of assigning a measure to the ions concerned will show that the ratio of the values obtained using this function will parallel those of the earlier simple ratios; for logarithms, to any base, are monotonically increasing functions as the variable increases whence if $p_e = p_k$ in the former treatment $p_e \log p_e = p_k \log p_k$ in the present one while if $p_e/p_k > 1$ so also is $\frac{p_e \log p_e}{p_k \log p_k}$, etc.

Therefore the argument employed previously remains valid as does its extension whereby of the complementary pair of ions l and m where $l < m$ the relationships deduced for the latter (m) are considered of more diagnostic value.

One immediate deduction to be made from the above postulates on probability entropy is that provided the probabilities are similar in magnitude the more of these there are the greater will be the value of $-\eta$. This is clearly evident from a study of the probability entropies of the members of a homologous series as shown in the following table:

Table No. 6

A. P. I. No.	Compound	$-H_{(p \dots p)}$ $-\eta = \sum (p \log p)$	Ion-current Σ
1275	Propane	0.953	327.88
63	<i>n</i> -butane	0.935	268.07
145	<i>n</i> -pentane	0.941	321.20
147	<i>n</i> -hexane	1.047	527.62
163	<i>n</i> -heptane	1.141	456.45
39	<i>n</i> -octane	1.168	403.75
132	<i>n</i> -nonane	1.165	437.02
109	<i>n</i> -decane	1.184	471.18
403	<i>n</i> -undecane	1.186	405.46
404	<i>n</i> -dodecane	1.207	513.23
523	<i>n</i> -tridecane	1.227	534.53
1003	<i>n</i> -tetradecane	1.146	876.02
1004	<i>n</i> -pentadecane	1.223	781.94
1005	<i>n</i> -hexadecane	1.186	873.02
1006	<i>n</i> -heptadecane	1.202	867.14
1007	<i>n</i> -octadecane	1.220	830.14

although it is equally evident that this function is not monotonic. Obviously the simple premises employed are not generally valid and this is particularly true for the higher members of the alkane series where coiling of the hydrocarbon chain may favour ring-closure although no detailed examination is made at this time.

A second deduction to be drawn from the above postulates is in itself a test of the assumptions discussed earlier in the analysis of structure namely that fragmentation is preferred at a branch-point in the carbon chain. This postulate leads to the conclusion that the probabilities are greater for some fissions than for others and, as a consequence, the value of $-\eta$ should diminish with the further introduction of branch-points provided that:

- (a) the total number of independent probabilities is unaffected, and
- (b) that if by so doing one or more branches already present are further augmented in number, the value may be reduced only slightly, or even increase in contradiction to expectation.

Such an effect occurs in going from 2,2-dimethylhexane to 2,2,3-trimethylpentane. In each case on ion formed by favoured fragmentation is 7 which occurs twice over in the former and four times in the latter. The values of the normalised probability p_7 as well as the entropy ($-p_7 \log p_7$) reflect this property being 0.009 and 0.019 for the hexane, and 0.022 and 0.035 for the pentane derivative. The presence of further distinct ions $C_7H_{15}^+$ has increased the value of $-\eta$ and indeed the difference here observed of 0.016 accounts for much of the difference between the entropy probabilities obtained for these isomeric octanes, and represents a correction in the correct sense.

There remains a further error in reasoning — which will return later and in a more acute form — and which stems from the fact that the total of the ion-currents for repeated fragment ions are considered as pertaining to a simple entity, a seemingly inescapable difficulty if no structure is previously assumed. Knowing the constitution of the two molecules and assuming that each of the fragmentations within one compound is equally likely, $-p_7 \log p_7$ becomes 0.0211 for the 3,4-dimethylhexane and 0.0497 for 2,2,3-trimethylpentane. The difference in these more closely reflects the observed difference in $-\eta$ of 0.027 between the two

compounds. The general conclusion is valid, however, as is shown in the following table:

Table No. 7

A. P. I. No.	Compound	Σ	$-\eta$
39	<i>n</i> -octane	403.75	1.168
46	2,4-dimethylhexane	468.35	1.155
48	3,3-dimethylhexane	433.74	1.150
47	2,5-dimethylhexane	397.94	1.141
40	2-methylheptane	429.41	1.138
41	3-methylheptane	485.18	1.138
43	3-ethylhexane	314.20	1.119
50	2-methyl-3-ethylpentane	353.64	1.118
42	4-methylheptane	368.44	1.100
49	3,4-dimethylhexane	501.31	1.088
45	2,3-dimethylhexane	376.95	1.077
52	2,2,3-trimethylpentane	296.38	0.972
56	2,2,3,3-tetramethylbutane	240.82	0.946
44	2,2-dimethylhexane	247.15	0.945

in which, with exceptions such as that discussed above, the value of $-\eta$ falls with increasing substitution. It should be remembered, however, in the larger alkanes, in which ready cyclization may occur, further considerations arise which may obscure the simple argument now advanced.

A further, if lesser advantage which accrues from this representation of ion-abundances is related to the total ion-obtained by the electron-impact-induced-dissociation of an alkane for it is now current advantageous to normalise the spectra in terms of their total ion-abundance in accordance with the theory previously mentioned and then to list the isomers in the order of their probability entropies which will relate compounds of a similar complexity as shown in the table 8 in which isomers of a similar complexity are seen to have comparable values of $-\eta$. In principle, at least, this property must restrict the number of possibilities for an unknown; if the spectra of several isomers are known. Again this argument must presently be restricted to alkanes of moderate size, preferably smaller than dodecane for reasons previously mentioned.

As has been noted from time to time in these procedures, there are groups which should appear but fail to do so and much less frequently the opposite effect

Table No. 8

A. P. I. No.	Compound	Σ	$-\eta$
143	2-methylpentane	312.06	0.990
149	3-methylpentane	421.08	0.981
17	3-methylhexane	337.00	1.048
21	3,3-dimethylpentane	330.04	1.053
18	2,2-dimethylpentane	414.60	1.057
22	2,2,3-trimethylbutane	460.37	1.078
20	2,4-dimethylpentane	398.87	1.084
15	2-methylhexane	367.16	1.110
40	2-methylheptane	429.41	1.138
41	3-methylheptane	485.18	1.138
49	3,4-dimethylhexane	501.31	1.088
42	4-methylheptane	368.44	1.100
50	2-methyl-3-ethylpentane	353.64	1.118
43	3-ethylhexane	314.20	1.119
47	2,5-dimethylhexane	423.74	1.141
48	3,3-dimethylhexane	397.94	1.150
344	4,4-dimethylheptane	362.87	1.072
136	2,3,3-trimethylhexane	364.46	1.073
338	2,4-dimethylheptane	340.87	1.124
335	3-ethylheptane	378.32	1.130
565	2-Methyl-5-ethylheptane	528.90	1.141
480	2,3-dimethyloctane	387.12	1.146

is noticed. The consideration already given to this problem would suggest that the presence or absence of the group of higher mass is of greater significance than that of its complement. The problem is quite otherwise, however, when — as is the case with the elements 2 and 8 of 2,2-dimethyl-4-ethylheptane both are absent. Presumably the reason for this, as has already been discussed, is degradation of the ion by loss of ethylene a process which occurs in both the unknown and in the reference compound, but a second cause is that upon the present theory the complementary ions arise by alternative ionizations in the common step of fission of the parent molecular ion into two parts, an ion and a neutral fragment. Thus the abundance of complementary ions cannot be considered as strictly

Table No. 9

A. P. I. No.	Name	Structure elements missing on		
		(1) Simple theory	(2) Conditional treatment	
149	3-methylpentane	1	—	
150	2,2-dimethylbutane	2	2	b
15	2-methylhexane	4	4	
16	3-methylhexane	2,4	2,4 ⁽²⁾	a
17	3-ethylpentane	2,3 ⁽¹⁾	—	
18	2,2-dimethylpentane	3	—	
19	2,3-dimethylpentane	2,3,5	2,5	a
21	3,3-dimethylpentane	2,3 ⁽¹⁾	—	
22	2,2,3-trimethylbutane	3,	3	a,b
40	2-methylheptane	5,	5	a
43	3-ethylhexane	2,5	2,5 ⁽²⁾	
46	2,4-dimethylhexane	2,5	5	a
48	3,3-dimethylhexane	4 ⁽¹⁾	4 ⁽²⁾	
50	2-methyl-3-ethylpentane	3,5	—	
51	3-methyl-3-ethylpentane	1,2	—	
52	2,2,3-trimethylpentane	2,6	2,6	b
133	2,2,3-trimethylhexane	3,5,6	—	
140	3,3-diethylpentane	7,	—	
245	2-methyloctane	6,	6 ⁽²⁾	a
335	3-ethylheptane	5	—	
343	3,5-dimethylheptane	5	—	
479	2-methylnonane	4 ⁽¹⁾	—	
480	2,3-dimethyloctane	3,5	3,5	a
522	3,3,5-trimethylheptane	2,4,6	4,6	
529	2,2,4-trimethylheptane	3,6,7	3,6,7	b
560	2,2-dimethyl-4-ethylhexane	2,5,6,8	2,5 ⁽¹⁾ ,6 ⁽²⁾ ,3	b
565	5-methyl-5-ethylheptane	2,3,7	—	

⁽¹⁾ Indicates an alkyl group which should not be present upon simple theory.

⁽²⁾ Indicates an ion which is absent, but only marginally so and could appear with a small change in the criterion of acceptance.

a Contains an isopropyl group.

b Contains a tert-butyl group.

Many of the difficulties which remain arise from the failure of the criterion of acceptance which is deferred for subsequent consideration. With the exception of 2,2-dimethyl-4-ethylhexane, sufficient groups are present to enable a unique, or occasionally a choice of two, structure to be obtained.

independent, particularly in instances where neither ion is of a marked abundance. Therefore, the two probabilities are conditional and the mathematical analysis must be modified (22). For two elements which are related (l and m) the equation for the calculation of entropy becomes

$$H(p_l, p_m) = -(p_l \log p_l + p_m \log p_m) + p_l p_m \log p_l p_m$$

where the symbols have their customary meaning. If such a calculation is carried out for the above compound and also the reference *n*-decane and then expressed as a ratio in the usual way $H_{E(p_l, p_m)} / H_{K(p_l, p_m)} = 1.06$, i. e. the elements 2 and 8 would be present in the analysis of structure. In a similar way the elements 3 and 7 absent from those obtained for 2,2,4-trimethylheptane by conventional analysis also appear from a consideration of conditional probabilities. Some random examples chosen from the lists in table 4 are included in the table 9

When, however, the elements 5,5' which are missing in both of the above compounds from a direct analysis are investigated in terms of conditional systems, they remain absent. The difficulty here lies in the fact that since in practice only one element 5 appears in the analysis both for the unknown and reference and is, therefore, the sum of the ion-currents there is no information as to how to apportion the total. This being so the only practical solution is to assign half of the total to each ion which may well be an unwarrantable assumption. However, the problem is confined to molecules of even carbon number and than only to those in which the simple theory does not hold which necessarily restricts the possible number. Moreover, as remarked earlier, the analysis — although longer and more tedious — may be made without a knowledge of the real abundance of the central element of the system so that the difficulty is by no means insuperable. A naive analysis has been described for the structure of alkanes which has progressed by three stages. Firstly the analysis has been conducted upon the inequality of ion-abundances between the ions of the series $(C_n H_{2n+1}^+)$ in the unknown compound and its straight chain isomer as a reference; an approach which is applicable to spectra recorded upon a photoplate. Second, the structure has been analysed in terms of the same series of ions in the unknown and reference, but in terms of probability entropies initially

considered as independent. This approach is shown to be equally as satisfactory as the former and additionally much interesting evidence regarding the value of the postulates made is obtained.

Third, the theory is further modified to allow for conditional probabilities which, although the calculation may now be more cumbersome, allows a better representation of the branch-points in the unknown molecule. Finally, an appendix is added showing overtly some of the properties of set theory used implicitly in many of the deductions made for the examples given.

ACKNOWLEDGEMENTS

I wish to acknowledge my gratitude to Miss A. Tennant for assistance with the later calculations, to Miss Maria T. Robert-Lopes who read an early version of the script, to L. F. Monteiro for the benefit of much discussion and latterly the provision of a computer programme, and to The Mass-Spectrometry Group of the Hydrocarbon Research Group for the keen interest they have shown.

APPENDIX

The theory of sets provides an alternative method of generating the possible structures for the unknown. All the groups found to be present by means of the criteria mentioned, but only these, are enumerated. They are of the form $\cdot CH_3$, $\cdot C_2H_5$ etc. and are represented by 1, 2 etc. Should one radical be repeated it must receive a separate identification. Thus the compound 2, 2,3-trimethylpentane has four distinct methyl groups at points of branching and these must be identified uniquely e. g. 1, 1', 1'', 1''' or some similar labelling. These symbols represent sub-sets of the complete, or universal set which is indicated by P or the appropriate carbon number δ in the case of octanes. Additionally a null-set (\emptyset) must be included, containing no elements. Each symbol 1, 1', 2, etc. represents a proper sub-set of the universal set and there are in addition two improper sub-sets, the null-set and the universal set itself.

Excepting the null-set, each set, or sub-set, contains elements — here written as arabic numerals — and these are identified with the number of carbon atoms contained in the radical under consideration e. g. the trimethylpentane mentioned previously is represented by the universal set 8 and also has at least one sub-set 4, the former contains 8 elements, the latter 4.

In systems of finite order there exists an important relationship between the sets and sub-sets (23). This is as follows:

$$A \cup B \cup \dots \cup N = \sum_A^N A - \sum_{AB}^{MN} {}^n C_2 (A \cap B) + \sum_{ABC}^{LMN} {}^n C_3 (A \cap B \cap C) \dots (i)$$

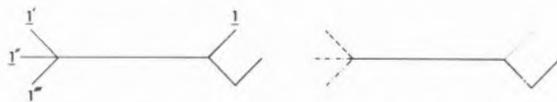
$$(-1)^{n-1} [A \cap B \dots \cap N]$$

where capital letters are used to represent sets or sub-sets, \cup represents the union of sets, \cap their intersection, $\sum_{AB}^{MN} {}^n C_2 (A \cap B)$

implies that the intersection of all combinations of sub-sets taken two at a time are considered, $\sum_{ABC}^{LMN} {}^n C_3 (A \cap B \cap C)$

has a similar meaning for the intersections taken three at a time, $(A \cap B \cap \dots \cap N)$ represents the intersection of all the sub-sets, and the sign of each term in the equation is given by $(-1)^{n-1}$. Finally a convenient notational change is made indicating intersection by: i. e. $A : B \equiv A \cap B$.

Compounds in which the same radical occurs more than once need a brief comment. The methyl group occurs four times in 2,2,3-trimethylpentane and each of these need a separate set representation as shown in the following figure:



This automatically requires that there are four distinct heptyl groups ($P - CH_3$) represented by 7, 7', 7'', 7''' shown in the figures in which that part of the structure common to all heptyl groups is indicated by the solid line, 7 is the complete structure less the methyl represented by the dotted line, 7' that less the methyl group shown by the dashed line etc.

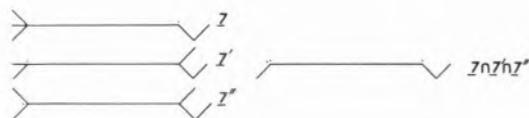
Further analysis is now eased by the introduction of a simplifying factor. Clearly the sub-sets $I, I', I'',$ and I''' can never intersect one with the other so that $I : I' = \emptyset$ for all intersections of methyl groups and hence $\sum_I^{I'''} {}^n C_2 (I : I') = \emptyset$ i. e. such

intersections necessarily yield the null-set which is, moreover, a truism for all intersections of sub-sets $I, 2,$ and 3 .

This is not so for 7, 7' etc. as can be confirmed by a reference to the figure, for the intersection $7 : 7'$ will include all the molecule which is common to both $7 : 7'$ and similar considerations will apply to the others. The next term in the equation (i) may be similarly treated.

In the case of the methyl radicals the problem is simplified by a further property of set intersection namely that the consequence of any intersection with the null-set is itself null. As all intersections of the sub-sets I, I' etc. taken two at a time yield only the null-set, any intersection of three or more will have the same

result as any intersection with the null-set however produced can only yield the null-set. The heptyl radicals are somewhat different. Taken three at a time the intersection of 7, 7', and 7'' yield a sub-set having five carbon atoms



and similarly for the others.

The further advantage of the method is that it is equally serviceable for considering the composition of a sub-set as may be seen by the following illustration.

Consider a set A with which is associated a family of sub-sets B_1, B_2 etc. having the following two properties:

- (i) A is a union of sets $B_1,$ etc., and
- (ii) for any B_1 and B_2 either $B_1 = B_2$ or $B_1 : B_2 = \emptyset$

Such a family of sets is called a partition of A . In the octane already extensively discussed the sub-sets 4 and 4' are clearly a partition of P for $4 : 4' = \emptyset$ and, moreover, in accordance with the general requirement one of these is branched at the point of attachment. Applying one relation — for sub-sets I and 2 were observed in the analysis

$$I \cup 2 \cup 4 = I + 2 + 4 - \sum_{1,2}^{2,4} {}^n C_2 (1 : 2) + I : 2 : 4$$

$$= 7 - \emptyset - I : 4 - 2 : 4 + \emptyset$$

for $1 : 2 = \emptyset$ as already discussed

$$\therefore 4 = 7 - I : 4 - 2 : 4 \quad \text{or,}$$

$$3 = I : 4 + 2 : 4$$

Now the intersection of $I : 4$ must contain one element only, therefore $2 : 4$ contains two and the structure of the butyl group follows immediately. Other possible subsets may be deduced in a similar way. Although more abstract methods are available their use seems unnecessarily cumbersome compared with this intuitive method.

REFERENCES

1. Hill, H. C., Lopes, M. T. Robert and Reed, R. I., *J. Chem. Soc.* **93**, (1968).
2. Stoll, R. R., «Sets, Logic, and Axiomatic Theories», H. W. Freeman and Co., San Francisco, 1960, p. 18.
3. Beck, D. and Osberghaus, O., *Z. Physik.*, **160**, 406 (1954).

4. Otvos, J. W. and Stevenson, D. P., *J. Amer. Chem. Soc.*, **78**, 546 (1956).
5. «American Petroleum Institute Research Project 44», N.º 39, 44, 52, etc.
6. Moore, C. E., *Nat. Bur. Std. (U. S.), Circ.*, **467** (1954).
7. Lossing, F. P. and Sousa, J. B., *J. Amer. Chem. Soc.*, **81**, 291 (1959).
8. Cottrell, T. L., «The Strengths of Chemical Bonds», Butterworth, London, 1954, p. 273 and 275.
9. Cayley, E., *Ber.*, **8**, 1056 (1875).
10. Goldberg, H., *Chemiker-Ztg.*, **22**, 395 (1898).
11. Henze, H. B. and Blair, C. M., *J. Amer. Chem. Soc.*, **53**, 3042 (1953).
12. Rosenstock, H. M., Wallenstein, M. B., Wahrhaftig, A. L. and Eyring, H., *Proc. Nat. Acad. Sci. U. S.*, **38**, 667 (1952).
13. Berry, C. E., *J. Chem. Phys.*, **17**, 1164 (1949).
14. McLafferty, F. W., «Mass Spectrometry of Organic Ions», Academic Press, New York, 1963, p. 315.
15. McLafferty, F. W., «Mass Spectrometry of Organic Ions», Academic Press, New York, 1963, p. 334.
16. Addink, N. W. D., «Mass Spectrometry — A NATO Advanced Study Institute», Academic Press, London, 1965, p. 223.
17. Clausius, R. J. E., *Ann. Physik.*, **141**, 124 (1870).
18. Boltzmann, L., *Sitzber. Akad. Wiss. (Wien)*, **66**, 275 (1782).
19. Shannon, C. E., *Bell System Tech. J.*, **27**, 623 (1948).
20. Cox, R. T., «The Algebra of Probable Inference», John Hopkins, Baltimore, 1961.
21. Khinchin, A. I., «Mathematical Foundations of Information Theory» (translated by R. A. Silverman and M. D. Friedmann), Dover Publications Inc., New York, 1957.
22. Cox, R. T., «Mathematical Foundations of Information Theory», (translated by R. A. Silverman and M. D. Friedmann), Dover Publications Inc., New York, 1957, p. 56.
23. Whitesitt, J. E., «Boolean Algebra and its Application», Addison-Wesley Publishing Co. Inc., London, 1961, p. 21.



CONTRIBUIÇÃO PARA A CARACTERIZAÇÃO DO GRUPO SULFÓNICO EM I. V.

MARIA INÊS VALENTE SOARES
PAULETTE GUINT SANTOS PEREIRA

Laboratório de Química-Física
Grupo de Laboratórios de Química e Biologia
Instituto Nacional de Investigação Industrial
Lisboa - 6

Estudaram-se, por espectrometria no infravermelho, dez derivados sulfonados aromáticos, entre 1300 e 1000 cm^{-1} e 700 e 600 cm^{-1} .

Fez-se, a partir dos espectros, a atribuição das bandas próprias dos substituintes sulfónicos.

1 — INTRODUÇÃO

Durante o estudo de alguns derivados do benzeno e do naftaleno pôs-se-nos o problema da localização das absorções em infravermelhos, do grupo sulfónico. No intuito de limitar, quanto possível, essas zonas de absorção características, estudámos um grupo de dez derivados aromáticos sulfonados.

COLTHUP (1) sugere as regiões de 1260-1150 cm^{-1} ; 1080-1010 cm^{-1} e 700-600 cm^{-1} para as três bandas de absorção do grupo sulfónico HSO_3 . SCHRIEBER (2), estudando apenas três ácidos sulfónicos, concluiu que absorviam entre 1182 e 1170 cm^{-1} , sem indicar quaisquer outras bandas. HASZELDINE (3) apresenta como características as zonas de absorção entre 1190 e 1170, e 1060 e 1040 cm^{-1} para doze ácidos sulfónicos, encontrando muito poucas diferenças entre os ácidos e os seus sais. BELLAMY (4), perante esta dispersão de resultados, prefere utilizar os limites propostos por COLTHUP (1), embora mais largos que os indicados pelos outros autores já referidos (2 e 3), pois estes referem-se a um grupo muito restrito de ácidos sulfónicos. No caso do trabalho apresentado por HASZELDINE só são referidos ácidos sulfónicos alquil e fluoroalquil substituídos (3).

LECOMTE atribui ao grupo sulfónico uma banda de absorção a 1060-1040 cm^{-1} (5). JONES & SANDORFY (6) atribuem ao grupo $\text{S}=\text{O}$ a absorção nesta zona (1065-1045 cm^{-1}). FEAIRHELLER & KATON (7) indicam para o agrupamento SO_2 a absorção a 1100-1150 cm^{-1} . ANDERSON & ASPINALL (8) apresentam os espectros infravermelhos de alguns derivados sulfonados do tolueno, atribuindo ao grupo sulfónico absorções na região de 1180-1175 cm^{-1} e 695-670 cm^{-1} .

De todos os limites apresentados pelos diferentes autores, são os de COLTHUP (1) os mais amplos, visto referirem-se a um grupo mais variado de derivados sulfónicos; no entanto, são demasiado largos para que a localização das bandas apresente verdadeiro valor analítico.

Neste trabalho estudaram-se dez compostos aromáticos sulfonados (cinco benzénicos e cinco naftalénicos), no intuito de conseguir, dentro de compostos de um mesmo tipo, localizar melhor a absorção do grupo HSO_3 . É este, de resto, o espírito de alguns dos trabalhos referidos (2 e 3). No nosso caso utilizámos compostos que nos interessavam particularmente (ácido sulfanílico, um derivado da rodanina e derivados naftalénicos).

Quadro 1

Ácido sulfanílico	—	1263 (M)	1247 (F)	—	—	—	—	—
Ácido sulfanílico diazotado	—	—	—	1235 (M)	1212 (M)	—	—	1172 (f)
3p-sulfofenil-5p-dimetilaminafenil rodanina	1285 (F)	—	1248 (F)	—	—	—	—	—
Ácido 1,2-naftoquinona-4-sulfónico	1288 (F)	1254 (F)	—	1228 (F)	1212 (F)	—	—	—
Alizarino-1-sulfonato de sódio	1288 (F)	1260 (F)	—	—	1218 (f)	1205 (f)	—	—
Ácido 1-naftol-4-sulfónico	1280 (F)	—	1252 (F)	1235 (F)	1215 (F)	—	—	—
Ácido 1-naftilamino-4-sulfónico	1285 (F)	—	1248 (F)	—	—	1203 (M)	—	1172 (F)
Ácido 1-naftilamino-5-sulfónico	—	1257 (ep)	—	1226 (M)	—	1203 (M)	1185 (M)	1172 (M)
Ácido 1-naftol-5-sulfónico	—	1264 (f)	—	1224 (F)	1215 (F)	1203 (F)	1196 (F)	1172 (F)
Ácido 1,5-naftaleno dissulfónico	—	—	—	1236 (F)	1210 (F)	1199 (F)	1185 (M)	—

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Os compostos estudados foram os seguintes:

- ácido sulfanílico, Merck p. a.
- ácido sulfanílico diazotado, Merck p. a.
- 3p-sulfofenil-5p-dimetilamina fenilrodanina (¹)
- ácido 1,2-naftoquinona-4-sulfónico, BDH puro.
- alizarina sulfonato de sódio, Merck p. a.
- ácido 1-naftol-4-sulfónico, BDH puro.
- ácido 1-naftilamina-4-sulfónico, Fluka purificado.
- ácido 1-naftilamina-5-sulfónico, BDH puro.
- ácido 1-naftol-5-sulfónico, Fluka purificado.
- ácido 1,5-naftaleno di-sulfónico, BDH puro.

Os espectros foram traçados em dispersão sólida em pastilha de brometo de potássio, num espectrofotómetro de infravermelhos Perkin Elmer 21, com prisma de cloreto de sódio.

Os resultados obtidos na região que nos interessa, 1300 a 1000 cm^{-1} e 700-600 cm^{-1} , indicam-se no quadro I.

3 — CONCLUSÕES

Uma vez obtidos os espectros e atribuídas as bandas próprias dos núcleos benzénico e naftalénico (9, 10 e 11), podemos concluir quais as bandas correspondentes ao grupo sulfónico, quase sempre as de mais forte intensidade na região estudada.

Atribuímos ao grupo sulfónico as absorções fortes nas zonas de 1180-1160, 1060-1030 e 700-650 cm^{-1} . Esta atribuição corresponde bem à maioria dos compostos estudados, sobretudo aos derivados naftalénicos que nos interessavam directamente. Além disso, esta conclusão é também válida para os carbamatos e derivados da rodanina que estamos estudando. Os limites de variação são mais estreitos que os apresentados por COLTHUP (1), o que é lógico, uma vez que restringimos o tipo de compostos estudados.

(¹) Composto preparado neste laboratório por M. Teresa Águas da Silva, a quem agradecemos a cedência de uma amostra.

Quadro I (continuação)

1159 (F)	—	1118 (F)	—	—	—	1036 (F)	—	1010 (F)	682 (F)
1162 (f)	—	1114 (f)	1102 (F)	1073 (F)	—	1031 (F)	—	1006 (F)	698 (M)
1160 (F)	1130 (F)	—	1093 (F)	—	—	1028 (F)	1017 (F)	—	680 (F)
1165 (F)	—	1114 (f)	1098 (f)	—	1060 (F)	—	—	—	665 (F)
1153 (F)	—	—	1100 (f)	—	1067 (F)	1033 (F)	1015 (F)	—	672 (F)
1164 (F)	1136 (F)	—	—	1071 (M)	1052 (F)	—	1026 (M)	—	690 (F F)
1154 (F)	1141 (F)	1119 (F)	—	—	1060 (f)	1034 (F)	1013 (F)	1007 (F)	683 (FF)
—	—	—	1109 (M)	—	1055 (F)	1038 (ep)	1020 (F)	—	652 (F)
—	—	1122 (F)	—	1082 (F)	1060 (M)	1046 (F)	1035 (M)	—	659 (F)
1163 (M)	—	—	—	—	—	1047 (F)	—	—	662 (F)

BIBLIOGRAFIA

1. Colthup, J. *Opt. Soc. Am.*, **40**, 397, (1950).
2. Schrieber, *Anal. Chem.*, **21**, 1168 (1949).
3. Haszeldine & Kidd, *J. Chem. Soc.*, 4228 (1954).
4. Bellamy, L. J., «The Infrared Spectra of Complex Molecules», Methuen, London, 1959.
5. Lecomte, J., «Handbuch der Physik», vol. 26, Lange und Springer, Heidelberg, 1958.
6. Jones, R. N. e Sandorfy, C., «Chemical Applications of Spectroscopy», Interscience Publishers, London, 1956.
7. Fearheller, W. R. e Katon, J. E., *Spectrochim. Acta.*, **20**, 7 (1964).
8. Anderson, D. M. W., Aspinall, G. O., Duncan, J. L. e Smith, J. F., *Spectrochim. Acta*, **17**, 1001 (1961).
9. Lebas J. M., «Thèse», Univ. Bordeaux, 1958.
10. Claveriz, N., *Ann. Chim.*, **10**, 5 (1965).
11. Soares, M. I. V., *Rev. Port. Quim.*, **10**, 2 (1968)

ABSTRACT

Infrared spectra of ten sulphonic aromatic derivatives are studied in the regions 1300 - 1.000 and 700 - 600 cm⁻¹. From spectral data characteristic sulphonic bands are assigned.

Recebido 10 Fevereiro 1968



LE FLUOR DANS LES EAUX MINÉRALES PORTUGAISES

A. HERCULANO DE CARVALHO

Instituto de Hidrologia de Lisboa
Instituto Superior Técnico
Lisboa-I

Quelques eaux minérales portugaises sont très riches en fluor, spécialement les sulfurées sodiques. On présente les résultats correspondants obtenus au laboratoire de l'Institut d'Hydrologie de Lisbonne sur 58 eaux du Portugal Continental et de l'île de S. Miguel (Açores). Quelques rappels historiques de la séparation et du dosage du fluor sont donnés en introduction. Pour terminer on exprime des hypothèses sur l'état probable de l'élément dans les eaux.

Le premier analyste à doser le fluor dans une eau portugaise, SOUSA REIS (1885), a trouvé 10,3 mg/l. Il s'agissait de l'eau de Gerês (Bica), une eau hyposaline apparentée au type des sulfurées sodiques (ou «primitives»). En 1921 deux autres chimistes, les Profs. FERREIRA DA SILVA et PEREIRA SALGADO, publiaient leur analyse complète des eaux de Gerês (d'ailleurs effectuée en 1916-18), en donnant la valeur de 12,1 mg/l pour la teneur en fluor.

Toutes les autres eaux portugaises examinées jusque là sous ce point de vue ne présentaient que des concentrations négligeables de cet élément parce que les méthodes pratiquées manquaient de «fidélité».

F. DA SILVA et P. SALGADO ont recours au Prof. ARMAND GAUTIER et à CLAUSMANN, auteurs d'une méthode (1912) très sensible et assez précise, mais d'exécution si délicate que les analystes portugais ont dû envoyer un résidu concentré de l'eau de Gerês à Paris, où le dosage de F fut effectué par Clausmann lui-même.

Nous ne pouvons préciser la date de la première publication des méthodes de Fresenius-Carnot et de Penfield-Treadwell, dont la base commune était la séparation du fluor par volatilisation à l'état de SiF_4 ; quant au dosage, on le faisait par gravimétrie ou titrimétrie, respectivement, par l'intermédiaire de la formation de $\text{K}_2\text{F}_6\text{Si}$ ou $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si} \rightleftharpoons \text{F}_6\text{Si}^{-2} + 2 \text{H}^+$.

Ces méthodes représentaient un progrès sensible, mais l'exécution de la volatilisation était encore une opération laborieuse et délicate car on devait sécher parfaitement, au préalable, toute la verrerie et quelques réactifs.

CHARLES LEPIERRE — qui a été pendant quelques années le directeur de l'Institut d'Hydrologie de Lisbonne — a employé la méthode de Penfield-Treadwell, notamment dans l'analyse de l'eau de quelques autres sources de Gerês et de deux sources des Thermes de St.º António-Celorico da Beira, dans lesquelles il a trouvé environ 10 mg/l de fluorure.

On ignore pendant longtemps la richesse en cet élément de beaucoup de nos eaux minérales.

Ce ne fut qu'en 1933 qu'on proposa (WILLARD & WINTER) une méthode beaucoup plus simple et suffisamment précise de séparation et dosage titrimétrique du fluor: volatilisation à l'état de $\text{H}_2\text{F}_6\text{Si}$ et titration avec Th^{4+} . L'année suivante on publiait une méthode colorimétrique (Sanchis) qui est aussi la base des techniques aujourd'hui généralement adoptées pour le dosage du fluor.

En 1936 nous avons présenté à la Sociedade Portuguesa de Química e Física une communication (1) ⁽¹⁾ sur cette question du dosage de F et contenant les résultats que nous avons obtenus avec ces méthodes, volumétrique et colorimétrique, dans quelques eaux minérales portugaises. On pouvait en conclure que les «sulfurées sodiques» étaient les plus fluorées. C'est ce que nous avons confirmé par quelques dizaines d'analyses réalisées depuis lors, en employant les méthodes de WILLARD et WINTER et celle de SANCHIS avec certains perfectionnements, par exemple (2) et (3).

Tableau I

Sources	F (mg/l)	(% mval des cations)
Monção (S. ^a da Saúde)	11,7	8,7
Fadagosa de Nisa	11,1	10,8
Caldas da Saúde	19,8	12,7
Cavaca	13,6	12,9
Alcafache	14,5	15,3
Fadagosa de Marvão	12,3	15,6
Felgueira (Gruta)	16,0	16,2
S. Paulo	14,2	17,3
Cró	17,0	17,5
Moledo (Piscina)	19,0	21,4
Taipas (Banhos Velhos)	12,0	21,6
Gerês (Bica)	14,2	23,0
Unhais da Serra (Cortiço)	16,1	23,3
Unhais da Serra (Balneário)	14,9	24,2
Manteigas	9,8	24,3
Aregos	19,5	25,8
Vizela (Médico)	24,1 (a)	28,0
Carvalhal (S. Lázaro)	23,6 (a)	29,0

(a) Calculées en NaF, ces teneurs correspondent à 15,6% environ de la minéralisation totale de ces eaux.

Le tableau I montre les teneurs en F de quelques eaux sulfurées sodiques du Portugal Continental, en incluant celle de Gerês (Bica) où HS⁻ est absent mais qui présente une composition saline entièrement semblable à celle du type référé.

Dans le tableau on peut remarquer qu'il y a beaucoup d'eaux portugaises dont la concentration en fluorure

représente $\frac{1}{5}$ à $\frac{1}{3}$ des milliéquivalents/litre (mval) des cations en solution.

Dans le tableau II on indique les eaux appartenant au type hydrologique des carbonatées sodiques, gazo-carboniques, qui aient une teneur en F supérieure à 2,5 mg/l.

Tableau II

Sources	F — mg/l	Obs.
Salus	6,7	froide
Vidago I	4,2	»
Vidago II	3,8	»
Fonte Maria	2,9	»
Campilho	5,2	»
Chaves	7,8	chaude (73°)

Au contraire des sulfurées sodiques, qui sont très peu minéralisées, toutes les eaux du tableau II sont méso-salines, très riches en HCO₃⁻ et Na⁺ et aussi silicatées. On peut dire qu'elles jaillissent saturées de CO₂.

Tableau III

Sources	F (mg/l)	Type hydrologique
Caldas da Rainha	1,9	Sulfurée calcique, neutre
Carvalhelhos	3,4	Carbonatée sodique, hyposaline
Cucos	1,1	Chlorurée sodique
Melgaço (Principal)	1,6	Carbonatée mixte, gazo-carbonique
Monchique	1,7	Sulfurée sodique
Monte Real	0,75	Sulfatée calcique
Pedras Salgadas e Sabroso	De 1,1 à 2,5	Il s'agit de 9 sources carbonatées sodiques, gazo-carboniques
Vale da Mó	1,2	Ferrugineuse, hyposaline
Vidago (Oura)	1,3	Carbonatée sodique, gazo-carbonique.

(1) Toutes les références bibliographiques correspondant au texte antérieur à cette note peuvent se trouver dans la communication (1).

Pour compléter les données relatives aux eaux minérales du Continent Portugais, nous présentons dans le tableau III d'autres eaux de types variés, où la teneur en F est $> 0,5$ mg/l.

L'eau de Monchique est la seule sulfurée «primitive» du Portugal européen qui montre une concentration relativement basse en fluor. Il s'agit de sources situées à l'extrême sud du pays, toutes les autres connues de son type se situant beaucoup plus au nord.

Le dernier tableau donne la température et la teneur en F d'eaux des sources de l'île de S. Miguel (Azores), appartenant en grande partie au groupe de Furnas, région d'une extraordinaire richesse hydrominérale où se trouvent la plupart des sources hyperthermales («Caldeiras») de cette île atlantique.

Tableau IV

(EAUX DE S. MIGUEL — AÇORES)

Source	Température (°C)	F (mg/l)	Obs.
Caldeira Grande	99	17,3	Sulfurée, silicatée-Furnas
Caldeira de Asmodeu	94,5	15,2	» » »
Água Santa	94,2	4,1	» » »
Caldeirão	73,4	2,0	» » »
Quenturas	59,8	3,1	» » »
Padre José	57,6	1,4	» » »
Grutinha II	45,2	3,5	» » »
Morangueira	43,5	2,5	» » »
Grutinha I	43,1	4,1	» » »
Forno	39,8	4,4	» » »
Cabaços	39,0	0,88	Près de Furnas
Banhos Férreos	38,7	2,1	Furnas
Sanguinhal	34,0	3,7	Près de Furnas
Ladeira da Velha	30,4	0,92	Sur la côte nord de S. Miguel
Água Prata	20,4	1,2	Furnas
9 autres sources	froides	0,27-2,1	Dont 3 à Furnas
Fogo	froide	8,3	À Ribeira Quente

La dernière source du tableau IV est située dans le village de Ribeira Quente, à 6 km de Furnas, près de la

mer. À l'époque de notre visite à S. Miguel, cette eau était utilisée comme potable (8 mg/l de F!) et on pouvait remarquer sur les dents des habitants du village des signes évidents de «fluorose».

On voit que presque toutes ces eaux présentent une teneur plus ou moins haute en fluor, bien qu'inférieure à celle d'un grand nombre d'eaux du continent portugais (Vd. tableau I) toutes «sulfurées sodiques».

Ce serait intéressant de vérifier si cette association HS⁻-F se rencontre dans les eaux sulfurées sodiques d'autres pays.

Dans l'hydrologie portugaise, comme nous l'avons déjà dit, la seule exception que nous connaissons est celle de Monchique. Signalons que la concentration de F dans l'eau de Monchique est, quand même, nettement supérieure à celle des eaux potables et des sulfurées calciques.

Comme on l'a vu par le tableau IV, l'association se maintient, bien que moins marquée, dans les eaux des Açores. Il y a deux ans, nous avons examiné une eau du même type, de Moçambique, et l'avons trouvée aussi très riche en fluor; sa composition saline était presque identique à celle de Aregos (Vd. tableau I), la distance entre les deux sources étant près de 8000 km. Il paraît donc exister des conditions de minéralisation semblables, ce qui peut intéresser les géologues.

Pour terminer cette note — dont le but fondamental est de contribuer à l'inventaire analytique des eaux minérales portugaises — nous voulons dire un mot sur l'état probable de l'élément fluor dissout dans les eaux naturelles. Dans la grande majorité des cas il nous semble hors de doute qu'il existe là sous la forme simple d'ion fluorure, F⁻. En effet, le seul complexe probable serait F₆Si²⁻, car les eaux sulfurées sodiques portugaises sont presque toujours silicatées spécialement celles de Furnas (jusqu'à 350 mg/l de SiO₂). Mais on sait que l'ion hexa-fluorosilicate est très facilement hydrolysable, en donnant F⁻ et SiO₂.nH₂O. Cependant, dans une étude récente que nous avons faite sur l'évolution de l'eau de Gerês (Bica) après le prélèvement (5), nous avons des raisons de croire que dans cette eau, immédiatement après l'émergence, l'élément F se présente en partie sous la forme F₆Si⁻², évoluant en quelques jours après le prélèvement dans le sens déjà indiqué.

Dans un seul autre cas, nous avons formulé l'existence de l'ion complexe BF_4^- , qui, au contraire du hexa-fluorosilicate, a une constante de stabilité de valeur très élevée. Il s'agit de l'eau de Caldeira Grande — S. Miguel (Vd. tableau iv), qui est l'eau portugaise connue la plus riche en bore: 13,0 mg/1, en B⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Nous avons dû supposer la distribution suivante:

BF_4^- : 19,8 mg/1; H_3BO_3 : 59,7 mg/1. En général et pour des petites teneurs en bore on représente celui-ci sous la forme H_3BO_3 .

Dans les eaux du continent portugais nous n'avons jamais trouvé plus de 2 mg de B par litre et à S. Miguel, la plus riche en cet élément, est justement la plus chaude, émergeant à la température de l'ébullition.

BIBLIOGRAPHIE

1. Carvalho, A. H., *Rev. Quím. Pura Apl.*, 11, 99 (1936).
2. Megregian, S. et Maier, F. J., *J. Am. Water Works Assoc.*, 44, 239 (1952).
3. Carvalho, A. H., Almeida, J. D. et Barros, M. I., «XXVI Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências», Porto, vol. 2, 1962, p. 125.
4. «Estudos Analíticos de Águas Termais», Direcção-Geral de Minas e Serviços Geológicos, Lisboa, 1955, p. 73.
5. Carvalho, A. H., *Rev. Port. Quím.*, 8, 65 (1966).

RESUMO

Algumas águas minerais portuguesas, nomeadamente a quase totalidade das sulfúreas sódicas, apresentam uma riqueza elevada de flúor. Apresentam-se os resultados obtidos em 58 águas de Portugal Continental e da ilha de S. Miguel (Açores). Como introdução a este artigo, dão-se alguns tópicos sobre a história da evolução dos métodos de separação e dosagem do flúor.



DOSEAMENTO POLAROGRAFICO DE ZINCO E FERRO EM ÁGUAS

MARIA DO ROSÁRIO CRAVO

Laboratório Nacional de Engenharia Civil
Lisboa - 5

Estuda-se em particular a determinação simultânea dos dois elementos em solução-suporte de sulfossalicilato de amónio/hidróxido de amónio, focando-se várias questões de pormenor, como sejam a supressão do máximo de zinco e a interferência provável de alguns catiões. O doseamento do ferro e zinco em soluções aquosas ou águas naturais pelo processo descrito é simples, rápido e de boa precisão.

1 — INTRODUÇÃO

A determinação de pequenas quantidades de ferro e zinco em soluções aquosas, águas naturais ou residuais faz-se frequentemente por processos absorciométricos (1 a 3). A aplicação das técnicas polarográficas ao doseamento destas substâncias deverá apresentar, pelas suas características de simplicidade, sensibilidade, precisão e rapidez, algumas vantagens, sobretudo no que diz respeito à possibilidade de serem determinadas simultaneamente.

Muitos dos métodos polarográficos de doseamento de ferro e zinco constantes da literatura referem-se à determinação de um deles em materiais que não contêm o outro ou, por não se pretender conhecer o teor deste, utilizam qualquer processo de eliminação, tratando-se do ferro, ou nem a ele se referem, por se depositar a potenciais mais negativos, se se considera o zinco (5, 6 ... 14). Nos casos em que são doseados ambos os metais, normalmente não os únicos desejados, a polarografia executa-se em tomas separadas ou com uma operação intermédia no traçado dos polarogramas, tal como precipitação, adição de reagentes redutores específicos, etc. (5, 14). Apenas em alguns casos e para certos materiais existem métodos em que se obtêm as ondas polarográficas de ambos os elementos a partir de uma única solução.

Num trabalho efectuado, em que foi necessária a execução das determinações referidas, pareceu de interesse, sobretudo por ser conveniente grande rapidez na obtenção de resultados sem que se diminuísse a precisão dos mesmos, o estudo de um método de análise polarográfica de ferro e zinco aplicável a águas naturais ou residuais e que não desprezasse esta tão vantajosa característica de simultaneidade de determinação.

A utilização de um suporte de sulfossalicilato de amónio e amónia (15) apresenta-se vantajosa em relação a outros suportes, em virtude de algumas das propriedades que manifesta.

Com efeito, sendo o ácido sulfossalicílico um forte complexante do ião Fe^{3+} , desloca apreciavelmente a sua onda de redução no sentido dos potenciais negativos, o que, como se sabe, é do maior interesse. O ião complexo formado, tipo quelato, depende do pH do meio, que está relacionado com o número de ligandos intervenientes e, concomitantemente, com a cor da solução, ligando-se o facto de as soluções serem coradas à utilização do composto como indicador e em de processos absorciométricos de determinação do

ferro. Em meios de pH elevado o ião complexo predominante (16) é o tri-sulfo-salicilatoferato (III) de fórmula



O ião Fe^{2+} não é, em meio de pH elevado, praticamente complexado pelo ião sulfossalicilato (16) e o zinco deve encontrar-se, para o valor de pH considerado, principalmente sob a forma de aminozincoião.

Portanto, em soluções suporte de sulfossalicilato de amónio mais amónia a reacção à superfície do eléctrodo será, para o ferro (III), a sua redução a partir da forma quelatada, originando-se ferro (II), que ficará complexado sob a forma de amino ou hidroxoião. A potenciais mais negativos este ferro (II) será, por sua vez, reduzido a ferro metálico, reacção que, como sucede geralmente por o metal não ser amalgamável, é irreversível. Esta irreversibilidade foi, aliás, confirmada pelo valor encontrado pelo critério de Tomes (16) ≈ 40 mV, em franca discordância com o valor teórico esperado: -28 mV.

No caso do zinco a reacção electródica dar-se-á com passagem do complexo amoniacal para zinco metálico e a reacção é reversível, como é característico do zinco em meios amoniacais. A aplicação do critério de Tomes forneceu o valor de ≈ 30 mV em boa concordância com o valor teórico -28 mV.

Relativamente ao ferro (III), a reacção de redução não é reversível, particularidade que se verificou experimentalmente, como se indicará mais adiante.

Decorre dos factos enunciados que, para se determinar todo o ferro em solução, convirá que se encontre na forma férrica, mesmo que se pretenda aproveitar para o doseamento a onda de redução do ferro (II).

A utilização deste suporte de sulfossalicilato apresenta ainda mais uma característica de interesse: mantêm-se em solução os iões precipitáveis a pH elevado, permitindo que se atinjam valores em que é possível a captação da onda de redução do ferro (II) sem interferência do ião hidrogénio.

Tendo um trabalho experimental prévio confirmado as vantagens esperadas para o suporte de sulfossalicilato de amónio + hidróxido de amónio em relação a outros como o cloreto de potássio, fluoreto de sódio e suportes com base em trietanolamina, o estudo a que se refere a «Parte Experimental» deste trabalho incidiu essencialmente na utilização deste suporte.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

O trabalho experimental iniciou-se com o estudo da possibilidade de interferência de alguns iões cuja presença era provável e afinação de alguns pormenores da técnica original. Nesta primeira parte utilizaram-se soluções aquosas dos iões em estudo. Estabelecidas então as condições de operação, verificou-se a possibilidade de aplicação ao caso de diferentes águas naturais.

2.1 — APARELHOS ESPECIAIS

Para a obtenção dos polarogramas utilizou-se um polarógrafo *Radiometer PO4*.

Como eléctrodo polarizável usou-se um eléctrodo de gotas de mercúrio e como eléctrodo impolarizável um depósito de mercúrio ou um eléctrodo saturado de calomelanos, identificando-se, no que se segue e quando houver que fazer distinção, os valores referentes a determinações efectuadas com o primeiro com o símbolo Hg e os referentes ao segundo com E. C. S.

O desarejamento das soluções foi efectuado por borbulhamento de azoto comercial, purificado num aparelho *Nylox A 1659* (Southern Analytical, Ltd.).

Como medida de segurança e para evitar a libertação dos produtos voláteis, fez-se passar o gás, à saída do purificador, num frasco lavador que continha solução-suporte, renovada frequentemente.

A fim de conseguir temperatura constante, durante a execução dos polarogramas usou-se um banho de água, que se mantinha a $25^\circ\text{C} \pm 0,2^\circ\text{C}$ por meio de um termóstato.

2.2 — POLAROGRAFIA DE SOLUÇÕES CONTENDO FERRO E ZINCO

2.2.1 — O máximo do zinco e a sua supressão

Os polarogramas destas soluções, isto é, contendo ferro e zinco, quando as quantidades de zinco são relativamente pequenas, exibem 3 ondas bem definidas, correspondentes, sucessivamente, às espécies contendo Fe (III), Zn (II) e Fe (II), sendo os potenciais de meia onda, $-0,81$ V, $-1,38$ V e $-1,59$ V (E. C. S.) ou $-0,63$ V, $-1,21$ V e $-1,44$ V em relação ao eléctrodo de depósito de mercúrio valores, em qualquer dos dois casos,

não corrigidos da queda ôhmica da célula. Porém, pelo menos a partir de concentrações de $0,01 \text{ mg.cm}^{-3}$ de zinco, a onda polarográfica que lhe corresponde apresenta um máximo negativo muito agudo que é simultaneamente prejudicial às determinações do zinco e do ferro (II), pois que também interfere com a onda deste.

BUSH & WORKMAN (15) referem a existência deste máximo e indicam que poderá ser eliminado com alguns cristais de peptona ... «mas a onda do ferro (III) desaparece e a do ferro (II) vem de altura reduzida». A utilização deste supressor, quando aparecesse o máximo, levaria à repetição do traçado do polarograma após a adição dos cristais e novo desarejamento, se bem que menos prolongado; por outro lado, seria sempre impossível, quando isso fosse necessário, a

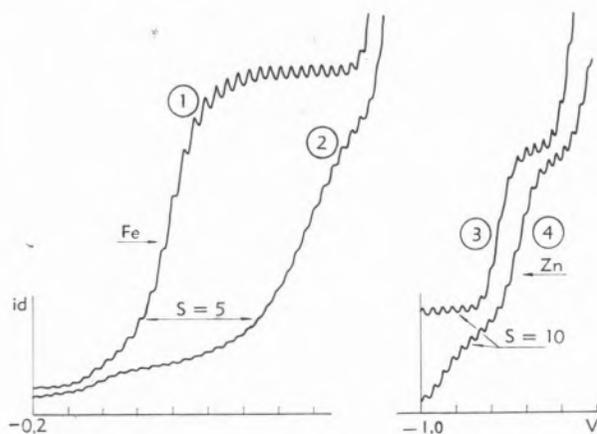


Fig. 1 — Efeito da peptona nas ondas do Fe^{3+} e do Zn^{2+}

1 e 3 — antes da adição de peptona

2 e 4 — depois da adição de peptona

Ánodo de mercúrio

$A = 0,1 \text{ V.cm}^{-1}$

determinação do ferro por intermédio da onda de redução do ferro (II), visto que na presença de peptona a sua altura fica muito reduzida e na ausência o máximo a encobre ou deforma.

Verificou-se, porém, um outro inconveniente importante resultante da presença da peptona, que não se limita a eliminar a onda de redução do ferro (III): a existência de uma onda que se estende num largo intervalo de potenciais de $-0,6 \text{ V}$ a -1 V (Hg) e que provoca uma má definição da onda do zinco, como se mostra na fig. 1. Na mesma figura pode observar-se também o efeito da adição da peptona no caso da onda do ferro (III).

Quadro I

CORRENTES DE DIFUSÃO DO Fe^{3+} E DO Fe^{2+} COM E SEM ADIÇÃO DE GELATINA OU PEPTONA (μA)

Fe^{3+}		Fe^{2+}	
Sem gelatina	Com gelatina	Com peptona	Com gelatina
0,35	0,35	ind	0,46
0,60	0,63	ind	1,08
1,37	1,37	1,95	2,39
2,81	2,82	4,68	5,00
3,50	3,59	5,38	6,04

ind — não é possível a determinação.

Experimentou-se a substituição da peptona pela gelatina que não apresenta qualquer dos inconvenientes apontados à peptona: não reduz a altura de onda do ferro (II) (quadro I) e mostra até a vantagem de eliminar um pequeno máximo que às vezes aparece; não interfere na onda de redução do ferro (III) (quadro I) nem na do zinco (quadro II); permite o registo das ondas polarográficas do ferro (III), zinco e ferro (II) de uma só vez, como se pretendia.

Determinou-se que uma concentração final de $0,004\%$ de gelatina na solução a polarografar era eficiente na eliminação do máximo, pelo menos até concentrações de $0,2 \text{ mg.cm}^{-3}$ de zinco (valor máximo que foi necessário dosear).

Quadro II

VALORES DE CORRENTES DE DIFUSÃO DO ZINCO OBTIDOS NA PRESENÇA DE PEPTONA E DE GELATINA (μA)

Peptona	Gelatina	Peptona	Gelatina (a)	Peptona	Gelatina (a)
3,5	3,5	4,8	4,8	16,6	17,1
9,5	9,7	6,0	6,0	17,3	18,3
12,7	11,5	8,4	8,5	19,6	20,0
15,6	15,8	13,6	13,2	21,8	23,8
19,9	20,1	14,3	14,4	22,2	22,4

(a) Estes valores foram determinados a partir de tomas 2,5 vezes menores que as usadas na determinação com a peptona.

O único senão, característico deste supressor, a sua alteração com o tempo, é facilmente obviado e até mesmo de não considerar, dada a simplicidade e rapidez da sua renovação.

2.2.2 — Iões interferentes

Investigou-se a possível interferência dos iões cádmio, chumbo, cobre e níquel nas ondas do ferro (III) e zinco comparando os polarogramas e soluções que continham separadamente o ião suposto interferente e o provável interferido e os de soluções em que ambos estavam presentes.

Os potenciais de meia onda daqueles iões são:

Cd^{2+}	— 0,68 V (Hg)
Pb^{2+}	— 0,40 V (Hg)
Cu^{2+}	> 0 V (Hg)
Cu^{+}	— 0,55 V (E.C.S.)
Ni	— 0,97 V (Hg)

Mostraram-se indesejáveis na determinação do Fe (III) os iões cádmio e cobre, este último principalmente por provocar um denteado de grandes dimensões e ainda porque, por intermédio da sua segunda onda de redução, parece alterar a posição e forma da onda daquele ião.

O chumbo e o níquel não interferem, pelo menos quando se encontrarem em quantidades cujas relações para com o ferro e o zinco sejam as normalmente consideradas como não exageradas. A fig. 2, que representa o polarograma de uma solução contendo ferro, níquel, zinco e vestígios de chumbo, ilustra esta última afirmação.

Como se sabe, se se usarem condições de registo do polarograma susceptíveis de um melhor desenvolvimento do mesmo, pode conseguir-se uma ainda melhor separação das ondas.

É de assinalar, a propósito, que tem bastante interesse do ponto de vista da análise polarográfica, a boa definição das ondas do níquel e zinco neste suporte, pois, sendo frequente a coexistência destes dois catiões, nem sempre é fácil, com outros suportes, a sua separação.

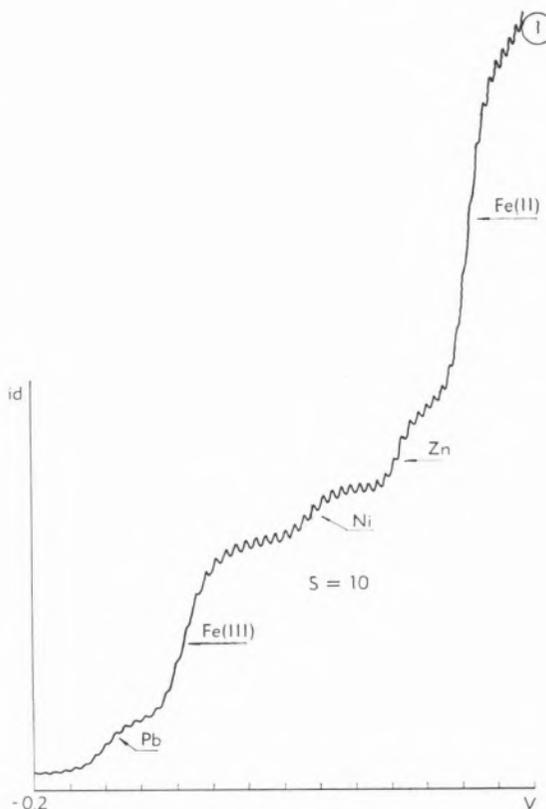


Fig. 2 — Polarograma de uma solução contendo chumbo, ferro, zinco e níquel.

2.2.3 — Irreversibilidade da reacção electródica de redução do ferro (III)

Demonstrou-se que a reacção de redução do ferro (III) a ferro (II), neste suporte, é irreversível polarografando soluções contendo principalmente Fe^{3+} , das mesmas adicionadas de Fe^{2+} e de soluções contendo apenas Fe^{2+} e verificando que eram diferentes os potenciais de meia onda das ondas catódica e anódica, $E_{1/2(c)} = -0,81$ V e $E_{1/2(a)} = -0,64$ V (E. C. S.), como é visível na fig. 3.

Pode observar-se (curva 2) que a solução preparada a partir de sulfato de ferro (II) contém também Fe (III).

Como consequência da irreversibilidade demonstrada, conclui-se que, coexistindo as duas espécies iónicas, há interferência das respectivas ondas e, daí, mais uma razão para que o ferro da solução deva encontrar-se totalmente na forma férrica.

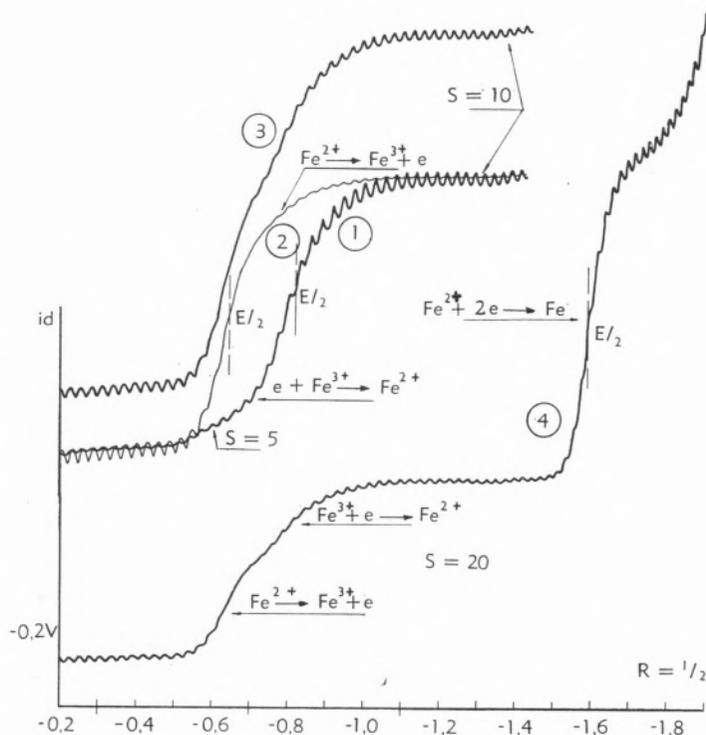


Fig. 3 — Ondas anódica e catódica do sistema $e + Fe^{3+} \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (ânodo de calomelanos saturado)

Polarogramas: 1— $[Fe^{3+}] = 0,04 \text{ mg. cm}^{-3}$

$A = 0,1 \text{ V. cm}^{-1}$

2— $[Fe^{2+}] \approx 0,08 \text{ mg. cm}^{-3}$

3 e 4— $[Fe^{3+}] = 0,04 \text{ mg. cm}^{-3}$; $[Fe^{2+}] \approx 0,08 \text{ mg. cm}^{-3}$

2.2.4 — Curvas de calibração

Em virtude das interferências possíveis na onda do ferro (III), interferências que não atingem a onda do ferro (II), escolheu-se esta última para o doseamento do elemento citado, tanto mais que, em virtude de a redução se dar com transferência de 2 electrões, a altura de onda é maior que a do ferro (III). Um outro facto contribuiu também para a não utilização da onda do ferro (III): o electrólito-suporte apresenta uma onda de $E_{1/2} \approx -0,67 \text{ V (Hg)}$ que se estende por um largo intervalo de cerca de 0,4 V. Acresce que esta onda aumenta com a «idade» do suporte (fig. 4), supondo-se por isso que seja devida a qualquer produto de alteração do mesmo, o que, de certo modo, é confirmado pela modificação de cor que se vai notando. Os valores que se previam nas determinações futuras levaram à construção de curvas de calibração até

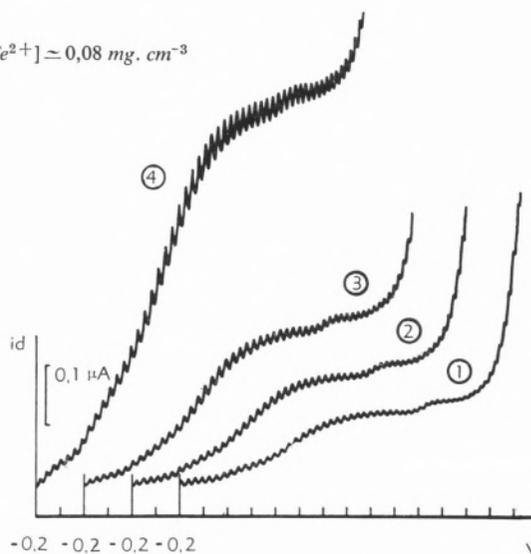


Fig. 4 — Alterações do electrólito-suporte

Idade: (1) 1 hora; (2) 1 dia; (3) 3 dias; (4) 30 dias

Ânodo de mercúrio

$A = 0,1 \text{ V. cm}^{-1}$

$S = 2$

$d = 6$

máximos de 0,20 e 0,16 mg. cm⁻³, respectivamente para os casos do zinco e do ferro. Como é prática corrente, a fim de minorar o erro cometido nas determinações de pequenos teores, construíram-se separadamente curvas de calibração de 0 a 0,04 mg. cm⁻³, em ambos os casos.

Com o traçado destas curvas de calibração, verificou-se a proporcionalidade $i_d = K.C$, quer no caso do zinco quer no do ferro. Assim, para o zinco, as curvas determinadas pelo método dos mínimos quadrados nos intervalos de 0 a 0,04 mg. cm⁻³ e de 0 a 0,20 mg. cm⁻³ são, respectivamente, as rectas de equações:

$$Y = 96,64 x + 0,015$$

$$Y = 97,3 x + 0,001$$

onde x , concentração da solução polarografada, se exprime em mg. cm⁻³ e Y , intensidade da corrente de difusão, se exprime em μA . O desvio-padrão para uma medida isolada de Y [17] é, para cada caso, $s_y = \pm 0,026 \mu A$ e $s'_y = 0,11 \mu A$; as ordenadas na origem têm os desvios $s_b = \pm 0,017 \mu A$ e $s'_b = 0,076 \mu A$, ou seja, não são significativamente diferentes de zero (teste t).

Utilizando o critério indicado por LINING (18), a partir dos valores obtidos calcula-se que, dado um valor de Y , Y_i , referente a uma solução de concentração de zinco desconhecida, se pode determinar, usando as rectas referidas, o valor correspondente x_i com um intervalo de confiança de amplitude 0,0014 mg. cm⁻³ e 0,006 mg. cm⁻³ nos casos mais desfavoráveis, isto é, valores próximos dos extremos da recta. Este intervalo reflecte já a incerteza total (18), ou seja, a da reprodutibilidade, a do afastamento dos pontos experimentais em relação à linha determinada e a do traçado da própria linha.

Considera-se, em tudo isto, um limiar de probabilidade de 95 %.

No caso do ferro e nos intervalos de 0 a 0,04 mg. cm⁻³ e de 0 a 0,16 mg. cm⁻³, as rectas são, respectivamente,

$$Y = 52,56 x + 0,06$$

e

$$Y = 53,6 x - 0,01$$

com x e Y expressos nas mesmas unidades que anteriormente.

O desvio-padrão de cada medida de Y tomada isoladamente é agora, para cada caso, $s_y = \pm 0,019$ e $s'_y = \pm 0,078 \mu A$ e os da ordenada na origem $s_b = \pm 0,013 \mu A$ e $s'_b = \pm 0,061 \mu A$, ainda no mesmo limiar de probabilidade; conclui-se também que esta não é significativamente diferente de zero. O intervalo de confiança do valor x_i de x correspondente a um dado Y_i , nas condições mais desfavoráveis, tem a amplitude de 0,0018 mg. cm⁻³, no caso do primeiro intervalo indicado, e de 0,0084 mg. cm⁻³, no do segundo. A consideração dos valores apresentados leva a concluir da boa precisão dos dois métodos de doseamento.

3 — POSSIBILIDADE DE APLICAÇÃO NO CASO DE ÁGUAS

A confirmação da esperada não-interferência dos iões normalmente existentes em águas naturais nos doseamentos pretendidos efectuou-se utilizando uma água dura e duas doces, pelo processo de quantidades «adicionadas» e «determinadas». Simultaneamente operou-se também com água destilada, para confirmação da técnica total descrita adiante. Na confirmação trabalhou-se apenas com quantidades pequenas de ferro e zinco, pois, como foi o caso, se a interferência na determinação destas não fosse de considerar, não o seria, por maioria de razão, para quantidades maiores. Procedeu-se do seguinte modo:

A diferentes fracções de 150 cm³ de cada uma das águas adicionaram-se volumes convenientes de soluções-padrão de ferro e de zinco e aplicou-se a técnica descrita em 4. Determinaram-se as respectivas correntes de difusão, corrigidas em relação ao ensaio-testemunha, e, a partir das curvas de calibração já referidas, calcularam-se as quantidades de substâncias adicionadas como se não fossem conhecidas.

A partir dos valores encontrados determinaram-se pelo método dos quadrados mínimos as rectas: $Y = mx + b$, em que Y é a quantidade determinada e x a adicionada.

Para o zinco, essa recta tem, no caso mais desfavorável, a equação

$$Y = 1,035 x - 0,0185$$

e por desvios-padrão do coeficiente angular $s_m = \pm 0,0199$ e da ordenada na origem $s_b = \pm 0,0131$.

O emprego do «teste t » indica que o coeficiente angular não é significativamente diferente de 1 e que a ordenada

na origem não é significativamente diferente de 0 (zero).

Para o ferro, as conclusões a que se chega são idênticas às que se atingiram para o zinco. Com efeito, no caso mais desfavorável, os desvios-padrão do coeficiente angular e da ordenada na origem da recta $Y = mx + b$, que é agora

$$Y = 1,0208 x - 0,01705,$$

são $s_m = \pm 0,0084$ e $s_b = \pm 0,0057$ e, portanto, também o coeficiente angular não é significativamente diferente de 1 e, sobretudo, a ordenada na origem não é significativamente diferente de 0 (zero).

Conclui-se, portanto, que não há interferência de qualquer substância existente nas águas, que a técnica total não introduz erro apreciável e que a curva de calibração de soluções preparadas pode utilizar-se no caso das águas, com todas as vantagens já assinaladas e que se resumem em 5.

Note-se que as águas ensaiadas não continham fosfatos, pelo que não se estudou a sua possível interferência.

4 — TÉCNICA ESTABELECIDADA PARA ANÁLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS OU DE ÁGUAS

4.1 — REAGENTES

- a) Ácido clorídrico ($d = 1,14$);
- b) Peróxido de hidrogénio — Solução de per-hidrol a 30 %, diluída a 1:2;
- c) Solução-suporte de sulfossalicilato de amónio M + hidróxido de amónio 6M — A 63,5 g de ácido sulfossalicílico, $\text{HOOC C}_6\text{H}_3(\text{OH}) \text{SO}_3\text{H} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ adicionam-se 133 cm^3 de hidróxido de amónio ($d = 0,91$) e perfazem-se 250 cm^3 ;
- d) Água destilada;
- e) Solução de gelatina a 0,1 %.

4.2 — TÉCNICA

À solução a analisar, que pode ser proveniente da solubilização por meio de ácido clorídrico de produtos contendo as substâncias a determinar, adiciona-se solução de peróxido de hidrogénio na relação máxima de 1 cm^3 por 100 cm^3 da solução inicial.

Leva-se a solução à ebulição, com redução de volume, para eliminação completa do excesso de peróxido. Consoante as quantidades de ferro e zinco previstas, assim se passa a solução a balão, donde se retiram depois partes alíquotas, ou se continua com toda ela.

Evapora-se quase à secura, transfere-se para balão de 25 cm^3 , adicionam-se 10 cm^3 de solução-suporte e 1 cm^3 de gelatina e perfaz-se o volume com água bidestilada. Caso se prevejam muito pequenas quantidades, utilizar-se-á um balão de 10 cm^3 , havendo então que reduzir as quantidades de reagente adicionadas na devida proporção.

Desarejada uma parte alíquota da solução por borbulhamento de azoto durante 5 minutos, procede-se ao registo de polarograma a partir de -1 V (Hg), se apenas se desejarem as duas ondas do zinco e ferro ferrosos.

Se a altura da última onda for muito pequena, traçar-se-á novo polarograma utilizando-se uma maior sensibilidade e compensando a corrente de difusão do zinco e a corrente de condensador e, para melhor definição da onda, uma variação de potencial menos rápida.

Podem utilizar-se um ânodo de depósito de mercúrio.

NOTAS

- (1) A técnica mais simples, que consiste em levar à secura a solução ou parte alíquota, seguindo-se a dissolução do resíduo em 25 cm^3 (ou 10 cm^3) de suporte 2,5 vezes mais diluído e adicionado de gelatina e obtendo-se imediatamente a solução a polarografar, falha quando existem quantidades apreciáveis de ferro e, em especial, se a secura se prolongar, porque se obtêm resíduos incompletamente solúveis no suporte.
- (2) Quando o suporte deva ser preparado com frequência, poderá incluir-se nele já a quantidade de gelatina necessária, o que economiza uma operação de medição de volume por cada polarograma obtido.
- (3) Se o ácido clorídrico tiver sido convenientemente expulso, obter-se-á, na presença de ferro, uma solução de cor amarela quando se adiciona o suporte.

Se isso não sucede, o pH do meio não é o conveniente e a onda do ferro (II) pode ficar encoberta ou mal determinável.

- (4) O uso do peróxido de hidrogénio justifica-se não só para se conseguir todo o ferro no estado tri-valente como para destruição da matéria orgânica eventualmente existente, o que, como se sabe, pode ser causa de interferência nas ondas polarográficas.

5 — CONCLUSÕES

Pode concluir-se do que se expôs que a determinação polarográfica do zinco e ferro em águas naturais, pelo processo indicado e com os aperfeiçoamentos introduzidos, é de grande simplicidade, rapidez de execução e boa precisão, podendo detectar-se facilmente quantidades da ordem dos 0,1 mg. dm⁻³.

A presença de cádmio, chumbo, cobre e níquel não interfere nas determinações dos dois elementos em soluções aquosas, desde que não se ultrapassem as relações habitualmente consideradas excessivas no trabalho polarográfico. Pelo contrário, o suporte de sulfossalicilato de amónio + hidróxido de amónio presta-se até à determinação conjunta dos elementos considerados, com excepção do cádmio, cuja onda de redução se manifesta muito próximo da do ferro (III).

BIBLIOGRAFIA

1. *British Standard BS 2690*: 1956. London, British Standards Institution, «Methods of Testing Water Used in Industry».
2. «Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater», American Public Health Association, Inc., New York, 1960.
3. Pinta, M., «Recherche et Dosage des Eléments Traces», Dunod, Paris, 1962.
4. Snell, F. D. & Snell, C. T., «Colorimetric Methods of Analysis», D. Van Nostrand Company, Inc., New York, 1944.

5. Milner, G. W. C., «The Principles and Applications of Polarography», 1.^a ed., Longmans, Green and Co., London, 1958.
6. Kolthoff, I. M. & Lingane, J. J., «Polarography», Interscience Publishers, London, 1295.
7. *British Standard BS 1748*: Part 9: 1963. London, British Standard Institution, «Method for the Determination of Zinc in Copper Alloys».
8. Terent'eva, E. A. & Malolina, T. M., *J. Anal. Chem USSR*, **19**, 353 (1964).
9. Gage, D. G., *Anal. Chem.*, **28**, 1773 (1956).
10. Hinsvark, O. N., Houff, W. H., Wittwer, S. H. e Sell, H. M., *Anal. Chem.*, **26**, 1202 (1954).
11. Cooper, W. C. & Mattern, P. J., *Anal. Chem.*, **24**, 572 (1952).
12. Meites, L., *Anal. Chem.*, **20**, 895 (1948).
13. *British Standard BS 1728*: Part 4: 1952. London, British Standard Institution, «Method for the Determination of Zinc in Aluminium and Aluminium Alloys».
14. Wahlin, E., *Acta Chem. Scand.*, **7**, 956 (1953).
15. Bush, E. L. & Workman, E. J., *Analyst*, **90**, 346 (1965).
16. Banks, C. V. & Patterson, J. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **73**, 3062 (1951).
17. Youden, W. J., «Statistical Methods for Chemists», John Wiley & Sons, Inc., New York, 1951.
18. Linning, F. J. & Mandel, J., *Anal. Chem.*, **36** (13), 254 (1964).

ABSTRACT

The simultaneous determination of both zinc and iron in ammonium sulphosalicylate/ammonium hydroxide supporting electrolyte is studied. Some details such as the suppression of the zinc maximum and the probable interjerence of some cations are discussed. The described method of quantitative determination of iron and zinc in water solutions and in natural waters is simple, quick and fairly accurate.



CONCENTRAÇÃO DO RADÃO E PRESSÃO ATMOSFÉRICA

A. FIÚZA
F. BARREIRA

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.)
Núcleo de Química-Física
Faculdade de Ciências
Lisboa - 2

Comparam-se os resultados das determinações da concentração de radão com os valores da pressão atmosférica. O coeficiente de correlação entre as duas grandezas é muito baixo e o parâmetro t de Student tem um valor tal que confirma a falta de correlação. Este resultado está de acordo com as ideias geralmente aceites para a génese do radão atmosférico e sua difusão.

1 — INTRODUÇÃO

A concentração do radão existente na atmosfera sofre oscilações apreciáveis às quais não serão estranhos factores inerentes ao estado da atmosfera. Segundo as ideias de ELSTER & GEISEL (1) apresentadas no primeiro trabalho sobre a radioactividade atmosférica natural, o radão provém do rádio contido no solo, difundindo-se depois para a atmosfera. Na generalidade, estes factos têm sido amplamente verificados na medida em que a cobertura do solo por uma camada de água sob a forma líquida ou de neve conduz a mais baixas concentrações de radão, como resultado do entupimento dos capilares por onde a difusão teria lugar.

Num trabalho anterior (2) verificámos que as concentrações em radão são sistematicamente mais baixas, em Lisboa, sempre que os ventos dominantes são marítimos, em concordância com a origem assinalada para o radão atmosférico.

Seguindo, nas suas linhas gerais, o esquema de MOSES *et al.* (3), podemos sintetizar da forma seguinte os factores de que depende a concentração do radão atmosférico, em qualquer ponto:

- 1 — Produção de radão no solo;
- 2 — Difusão no solo;
- 3 — Difusão atmosférica vertical;
- 4 — Transporte horizontal na atmosfera, pelo vento;
- 5 — Decadência radioactiva.

O simples enunciado destes factores, todos eles complexos, mostra claramente que a concentração final observada, num determinado local, dificilmente poderá ser relacionada, de forma directa, com qualquer deles.

A velocidade de produção do radão no solo depende, evidentemente, da concentração em rádio, a qual varia largamente de ponto para ponto. A difusão no solo será função da distância ao local em que foi produzido e do coeficiente de difusão local. Neste intervêm vários factores, como sejam a própria natureza do solo, a humidade, a pressão e a temperatura. O assunto foi estudado por ALIVERTI & LOVERA (4), que admitiram que os capilares podiam ser assemelhados a poços de paredes impermeáveis. À custa deste modelo, obtiveram uma equação de difusão, supondo que o processo não é perturbado por quaisquer efeitos externos,

resumindo-se à difusão do material do fundo do poço para a superfície. O modelo é sobressimplificado e é evidente que pode ser facilmente perturbado, nomeadamente quando correntes verticais tenham lugar nos poços. Um aumento de pressão com origem no exterior irá provocar uma corrente descendente, contrariando a difusão para a superfície. Um abaixamento de pressão no exterior provocará uma corrente ascendente que favorece a difusão.

Ao contrário das alterações provocadas pelas variações de pressão, os valores instantâneos não têm influência, pois se trata de um simples problema de difusão de gases, regido pela lei de Graham, em que o único factor que interessa é a raiz quadrada das massas moleculares.

A difusão vertical na atmosfera pode igualmente ser descrita (5) por uma expressão em que a pressão não aparece explicitamente, por razões análogas.

As variações de pressão, essas sim, irão provocar modificações na concentração, por alterarem os regimes do transporte — quer vertical quer horizontal — que se incluíram nos factores gerais.

Somos levados a concluir que a pressão atmosférica, encarada instantaneamente, não será um factor importante na concentração do radão, enquanto que as suas modificações podem, pelo contrário, ter grande influência.

A análise experimental directa destas hipóteses, dada a complexidade e multiplicidade de factores, não é praticável. É, no entanto, possível submeter os resultados obtidos a um ensaio de correlação e, do grau desta, tentar deduzir a validade das hipóteses de apoio ao mecanismo considerado.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

Na determinação da concentração do radão atmosférico utilizámos o método já anteriormente descrito (6, 7), que consiste essencialmente na filtração de um certo volume de ar, a fluxo constante, com o fim de reter as poeiras em suspensão, nas quais se supõe estarem condensados os produtos da decadência do radão. Admitindo que existe equilíbrio radioactivo na atmosfera, a partir da actividade dos descendentes, depositados a fluxo constante, é possível deduzir a concentração do radão. O estudo da curva de crescimento da actividade sobre o filtro dá uma medida desse equilíbrio, como foi demonstrado (7).

Na prática fizemos sempre o registo contínuo das curvas de crescimento da actividade sobre o filtro e, como é conhecida a sua evolução teórica, torna-se possível detectar os casos de não equilíbrio e rejeitar as determinações que, por esta razão, deixaram de ser significativas.

Com base no tratamento teórico estabelecido (6, 7), é possível determinar a concentração em radão na atmosfera a partir da actividade em qualquer ponto da curva de crescimento, utilizando os valores convenientes dos parâmetros característicos da instalação de medida.

Ao estudar-se um possível efeito da pressão atmosférica sobre a concentração do radão, tem interesse analisar as condições em que é medido o fluxo de ar filtrado.

Usámos um rotâmetro com flutuador de alumínio. A altura do flutuador é mantida constante durante toda a experiência, com o auxílio de válvulas que regulam o débito da bomba aspirante. Segundo a teoria aplicável a estes rotâmetros, a altura a que se encontra o flutuador varia de forma sensivelmente linear com o fluxo mássico de ar e com a raiz quadrada da diferença entre as densidades do flutuador e do fluido. Intervêm ainda outros parâmetros geométricos que são constantes em cada instrumento.

A densidade do ar aspirado depende da pressão e temperatura a que se encontra. A densidade do ar é, no entanto, cerca de 10^3 vezes menor que a do flutuador e, assim, as variações que aquela sofre representam efeitos desprezáveis na diferença entre as duas quantidades. Tendo ainda em conta que a quantidade que interessa é a raiz quadrada da diferença, verifica-se facilmente que o efeito é de ordem tal que pode ser desprezado em face da precisão que se atinge em medições deste género.

Trabalhando com este tipo de instrumentos obtém-se uma concentração do radão, por unidade de massa de ar, ou, o que é o mesmo, por unidade de volume medido em certas condições de pressão e temperatura. Todos os valores que apresentamos referem-se a concentrações de radão por litro de ar a 15°C e 1 atm.

As determinações foram sempre efectuadas à mesma hora, para minimizar os efeitos da variação diurna. Os resultados que seguidamente se analisam foram obtidos no período de Maio de 1964 a Outubro de 1966, cobrindo, portanto, épocas de variadas situações meteorológicas.

3 — RESULTADOS E SUA ANÁLISE

Os resultados que são objecto da presente análise, e que são em número de 457, estão resumidos no quadro 1, para facilidade de expressão. As pressões atmosféricas medidas agruparam-se em intervalos de 1mm Hg, de que se indica, no quadro, o valor mediano. Não tem relevância indicar as características de abertura do intervalo, em face do instrumento de medida utilizado nas determinações da pressão.

Nas leituras não se processou aproximação além das unidades.

Quanto à concentração do radão, adoptaram-se intervalos de largura de 5×10^{-14} ci l⁻¹, abertos à direita e fechados à esquerda.

A escolha da largura dos intervalos obedeceu ao critério de nem serem tão grandes que deixassem de ser discriminativos, mas também que não fossem tão estreitos que muitos ficassem sem qualquer resultado. A observação do quadro mostra ter-se atingido esse objectivo, pois que, à parte alguns intervalos em que há um pouco mais de acumulação de valores, os outros se discriminam perfeitamente.

Uma primeira observação do quadro não revela qualquer orientação específica, o que não é prejudicado pela distribuição em intervalos que foi adoptada.

Com os dados do quadro 1 pode aprofundar-se com maior rigor a dependência entre as duas grandezas, fazendo uma análise de correlação, usando a técnica dos dados agrupados.

Obteve-se um coeficiente de correlação igual a 0,0718, que é manifestamente baixo. O cálculo do parâmetro t de Student-Fisher conduz ao valor 1,54. Para este número de graus de liberdade a distribuição ocasional conduz aos valores 1,96 e 2,62 para o parâmetro t, aos níveis de probabilidade de 95 e 99%. A comparação dos valores citados é de molde a levar a aceitar a hipótese nula, com independência das duas variáveis, com uma probabilidade de errar não superior a 1%. As equações de regressão que se obtêm com as duas variáveis são

$$C = 0,301 P - 226,8$$

$$P = 0,0171 C + 762,9$$

onde por C e P se representaram respectivamente, a concentração em radão e a pressão atmosférica. As rectas estão representadas na fig. 1.

A posição das rectas é também significativa no que

respeita à independência das duas variáveis, o que está em perfeito acordo com as hipóteses formuladas, segundo as quais a pressão atmosférica não seria factor determinante do valor da concentração do radão atmosférico.

Não dispomos de dados relativos às variações da pressão, os quais influem, como se supôs, nas correntes de difusão vertical, quer no solo quer na atmosfera. De resto, em relação às determinações efectuadas, a cotas baixas é difícil prever a direcção dos efeitos. Um aumento de pressão diminuirá a corrente de difusão vertical no solo, baixando o fluxo de radão que daí provém, mas, ao mesmo tempo, diminuindo também

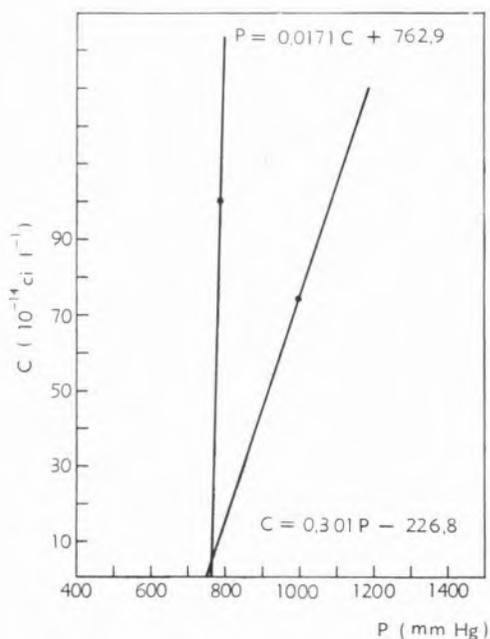


Fig. 1

a sua difusão para as camadas superiores. Em relação a pontos próximos do solo, os dois efeitos são contraditórios e não é possível saber qual o balanço final. Com os abaixamentos de pressão tudo se passará em sentido contrário, sem que a previsão do efeito global seja também possível. O trabalho de MOSES *et al.* (8), que registaram a concentração do radão acompanhada de outras observações meteorológicas, não permite, no que respeita à pressão, chegar a conclusões diferentes das nossas, embora os seus dados não tenham sido submetidos a uma análise quantitativa tão completa.

Quadro I

PRESSÃO ATMOSFÉRICA (mm Hg)

	748	749	750	751	752	753	754	755	756	757	758	759	760	761	762	763	764	765	766	767	768	769	770
0-5		1					3	1			1	1	6	8	4	7	4	9	8	3	3		
5-10			1				1	1	1	1		1	6	1	8	14	17	3	2	1	1	2	3
10-15						2	2		1	2	1	4	3	3	10	8	15	4	4	4	2	2	2
15-20				1	1		3	1			3	2	5	3	11	12	5	3	5	3	3		1
20-25	1		1		1		1		1		1	3	4	6	5	4	3	8	2	5		2	2
25-30		1				1		1		1	1		3	3	4	3	2	4	2	2	1	1	
30-35							1				2	4		1	7	5	3	2	4	2	4	2	1
35-40								3	2		2	1	1		2		2		3	2			
40-45				1	1				1			1	4	2	1	2		2		1	1		
45-50											1			1	3	2			1	1			1
50-55							1	1		1				1		2		2			1	1	1
55-60									1			2	1			1	1		2	1			
60-65										1	1	1	1	1		2	2				1		
65-70										1	1		1			1							
70-75								1						1		1	1						
75-80									1								1						

Concentração do radão no ar (10^{-14} ci l⁻¹)

BIBLIOGRAFIA

1. Elster, J. e Geitel, H., *Phys. Z.*, **4**, 138 (1903).
2. Barreira, F., *Nature*, **190**, 1092 (1961).
3. Moses, H., Stehney, A. F. e Lucas, H. F., «Semiannual Report of the Radiological Physics Division», Argonne National Laboratory, ANL 5919, 1958, p. 102.
4. Aliverti, G. e Lovera, G., *Ann. Geofis. (Rome)*, **2**, 92 (1949).
5. Wilkening, M. H., *J. Geophys. Res.*, **64**, 521 (1959).
6. Barreira, F. e Laranjeira, M., *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, 2.^a série B, **4**, 23 (1955).
7. Barreira, F. e Machado, J. M., *Rev. Fac. Ciênc. Univ. Lisboa*, 2.^a série B, **7**, 57 (1959).
8. Moses, H., Lucas, H. F. e Gunther, A. Z., «Semiannual Report of the Radiological Physics Division», Argonne National Laboratory, ANL, 6474, 1961, p. 58.

ABSTRACT

The atmospheric radon concentration has been correlated with the atmospheric pressure. The correlation coefficient we got is very low and the t parameter of Student supports the lack of relation between the two quantities. The conclusion agrees with the generally accepted ideas on the origin and the diffusion of the atmospheric radon.



Conferência proferida pelo autor numa reunião da Sociedade Portuguesa de Química e Física na Faculdade de Ciências de Lisboa.

CONSTANTES DE ACOPLAMENTO DE «SPINS» NUCLEARES E ESTRUTURA MOLECULAR

VÍTOR M. S. GIL

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

Procede-se a uma revisão das principais relações entre as constantes de acoplamento em ressonância magnética nuclear, nomeadamente constantes de acoplamento H-H e $^{13}\text{C-H}$, e a estrutura molecular. Põe-se em evidência a importância da não-localização dos electrões σ num caso e noutro e discutem-se os efeitos da geometria molecular e de grupos substituintes.

1 — INTRODUÇÃO

É bem sabido que em espectroscopia de ressonância magnética nuclear (R. M. N.) não são os núcleos, mas os electrões, o objecto de estudo. Os núcleos são utilizados como sondas naturais situadas no íntimo da nuvem electrónica das moléculas e cujo comportamento magnético é traduzido na forma de um espectro de que podem colher-se valiosas indicações sobre a estrutura electrónica molecular.

Servem este fim núcleos como os de ^1H , ^{13}C , ^{19}F , ^{31}P , mas não ^{12}C ou ^{16}O , por exemplo, por não serem magnéticos. Falar de comportamento magnético supõe ainda que se dispõe de um campo magnético externo que determina as orientações (i. e. os estados de *spin*) possíveis para cada núcleo, e bem assim de radiações electromagnéticas (ondas de rádio) que vão alterar as orientações desses núcleos (produzir transições de *spin*). O espectro R. M. N. resulta da absorção selectiva destas radiações pelos vários núcleos magnéticos da amostra.

Evitando uma desnecessária descrição mais pormenorizada do fenómeno de R. M. N., passamos então a analisar, em termos gerais, de que modo um espectro R. M. N. reflecte a estrutura das moléculas. Há, neste particular, três características espectrais fundamentais: a posição, a intensidade e a forma de cada banda de absorção:

a) A intensidade relativa de cada banda é proporcional ao número de núcleos que lhe dá origem e é, portanto, muito importante na identificação dos vários sinais. O espectro R. M. N. dos protões do etanol, por exemplo, apresenta três bandas,

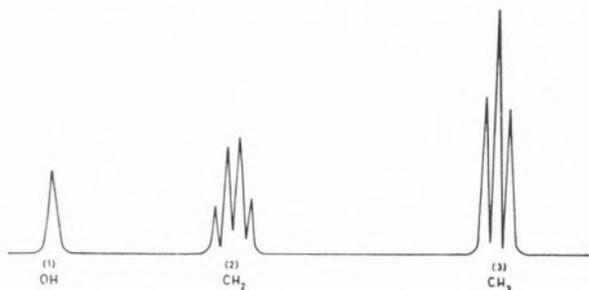


Fig. 1 — Espectro R. M. N. dos protões do etanol.

com intensidades 1:2:3, que são, portanto, atribuídas, nessa sequência, aos protões dos grupos OH, CH₂ e CH₃ (fig. 1);

- b) A posição de cada sinal depende, primeiramente, da espécie nuclear. Para núcleos da mesma espécie, varia com a natureza da ligação em que participam e, para ligações idênticas, ela reflecte a posição desses núcleos na molécula. Assim, não só o protão ligado ao electronegativo átomo de oxigénio, no etanol, absorve para maiores frequências que os demais, como o sinal dos protões metilénicos, mais afectados pela electronegatividade do grupo OH, apresenta, em relação ao sinal do grupo metilo, um apreciável deslocamento para maiores frequências;
- c) Como o espectro do etanol também revela, o sinal de um núcleo ou grupo de núcleos equivalentes pode encontrar-se subdividido. O aparecimento destes múltiplos é devido a interacções entre os dípolos magnéticos de núcleos não equivalentes. A interacção entre dois grupos de protões, como CH_2 e CH_3 no etanol, traduz-se num desdobramento dos respectivos sinais, de tal modo que a multiplicidade de cada um é igual ao número de protões do outro grupo mais um. Assim, a banda do grupo CH_2 consta de $3 + 1$ picos e a do grupo CH_3 de $2 + 1$ picos. A intensidade total de cada banda é repartida na proporção $1:3:3:1$ para quartetos (CH_2) e $1:2:1$ para tercetos (CH_3). Como facilmente se compreende, a multiplicidade de cada banda devida a interacções entre *spins* nucleares é também muito importante em identificações estruturais.

A grandeza dessa interacção magnética, a chamada *constante de acoplamento de spins nucleares*, determina a distância entre os vários picos de um múltiplo. No caso referido, a constante de acoplamento é simplesmente igual à separação, em unidades de frequência, de dois picos consecutivos na banda de CH_2 ou de CH_3 .

A interacção entre dois *spins* nucleares numa molécula envolve os electrões dessa molécula. Consequentemente, as constantes de acoplamento poderão revelar certos pormenores da estrutura electrónica molecular. Pois é precisamente sobre as relações entre o acoplamento de *spins* nucleares e a estrutura molecular que este trabalho particularmente incide.

Como acontece geralmente, também o progresso neste domínio deve muito à observação sistemática e à formulação de relações empíricas, neste caso, em termos de grandeza físicas, como os comprimentos

e os ângulos das ligações químicas, e de conceitos habituais como electronegatividade de átomos e hibridização de orbitais. Estes dados e relações requerem então uma explicação mais profunda, estabelecendo a ponte entre as teorias da mecânica quântica molecular e a observação. Nesta explicação surgem por vezes novos efeitos que motivam novas investigações experimentais. Por outro lado, ela permite, não raramente, um melhor esclarecimento do significado físico dos conceitos teóricos da mecânica quântica e, bem assim, um fundamento mais rigoroso para os conceitos correntemente usados na descrição da estrutura electrónica molecular.

2 — ORIGEM DO ACOPLAMENTO

Comecemos por considerar a origem do acoplamento magnético de dois núcleos. Em gases e líquidos, em que as moléculas se encontram em movimento rápido e aleatório, a interacção directa dos dípolos magnéticos de dois núcleos tem um efeito médio nulo. O acoplamento é então devido a um mecanismo indirecto em que participam os electrões.

Assim, no caso simples dum protão e dum núcleo ^{13}C directamente ligados, esse mecanismo é essencialmente o seguinte: na ligação H-C, os dois electrões têm *spins* antiparalelos segundo o princípio de Pauli; quando o protão possuir um *spin* α , é mais provável que, dos dois electrões, o de *spin* β se encontre na sua imediata vizinhança; o electrão junto do núcleo de carbono terá então *spin* α , o que, por sua vez, favorece um *spin* β para este núcleo. Isto significa que o estado β de C verá a sua energia ligeiramente diminuída quando o *spin* de H é α e aumentada do mesmo valor quando este é β (fig. 2). Igualmente o estado α de C será desdobrado em dois sub-estados, conforme o *spin* de H. Deste modo, em vez duma transição $\beta \rightarrow \alpha$ do núcleo ^{13}C , teremos duas, conforme o *spin* de H é α ou β . Estas transições têm energias diferentes e originam, portanto, um dúplo.

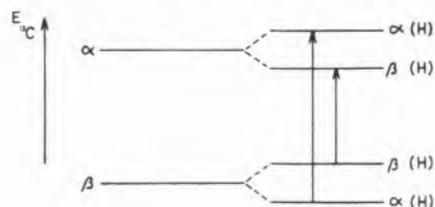


Fig. 2 — Efeito do spin dum protão na energia dos estados de spin dum núcleo ^{13}C .

A transição⁽¹⁾ de *spin* do protão será também substituída por duas de energia diferente e que originam igualmente um dúplo (fig. 3).



Fig. 3 — Desdobramento dos sinais R. M. N. de ^1H e ^{13}C em virtude do acoplamento $^{13}\text{C}-^1\text{H}$.

A separação J_{CH} das linhas em ambos os dúplos é a constante de acoplamento. Em hidrocarbonetos o seu valor anda à volta de 125, 160 e 250 c. p. s., respectivamente para átomos de carbono alifáticos, olefínicos e acetilénicos.

3 — NÚCLEOS NÃO DIRECTAMENTE LIGADOS. IMPORTÂNCIA DA NÃO-LOCALIZAÇÃO DOS ELECTRÕES σ .

Mas o acoplamento de *spins* nucleares não se resume a núcleos directamente ligados: ele é vulgar entre núcleos separados por várias ligações, como acontece entre os protões CH_2 e CH_3 do etanol ($J_{\text{HH}} = 7$ c. p. s.). Isto significa que a energia do protão 2 no fragmento $\text{H}^{(1)}-\text{C}-\text{C}-\text{H}^{(2)}$ depende não só de o seu *spin* ser α ou β , mas também do estado de *spin* de $\text{H}^{(1)}$. Na transmissão desta informação do protão 1 ao 2, ou vice-versa, terão de participar novamente os electrões. É, portanto, forçoso concluir que os electrões de cada ligação não se restringem ao espaço dos dois átomos que formalmente ligam, i. e. as ligações apresentam certo grau de não-localização.

Na teoria das ligações de valência (1), isso corresponde, para o fragmento HCCH , à consideração de ressonância entre a forma canónica fundamental ψ_0 e outras como ψ_1 e ψ_2 :

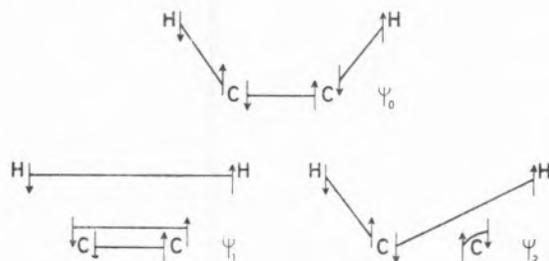


Diagrama 1

A função de onda deste fragmento será então uma combinação linear das funções de onda relativas a cada forma canónica.

Na teoria das orbitais moleculares, a não-localização dos electrões σ traduz-se na consideração de integrais de ressonância, quantidades aproximadamente proporcionais aos integrais de sobreposição⁽¹⁾, entre orbitais atómicas de diferentes ligações (2) (fig. 4).

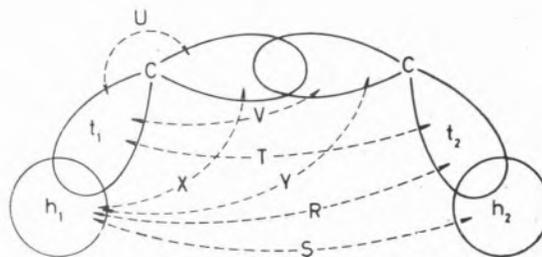


Fig. 4 — Interações (integrais de ressonância) responsáveis pela não-localização dos electrões σ num fragmento HCCH .

As O. M. passam então a ser uma combinação linear das O. M. supostas localizadas em cada ligação.

De qualquer modo, a existência, por exemplo, de certo grau de ligação $\text{H}-\text{H}$ explicaria, pelo menos em parte, o acoplamento HH , tal como referimos para a ligação $^{13}\text{C}-\text{H}$.

A existência de ligações entre átomos não formalmente ligados não constitui qualquer surpresa, particularmente se atendermos a que as orbitais atómicas não são tão pequenas como normalmente as desenhámos. Deve salientar-se, no entanto, que, se esta intrínseca não-localização dos electrões σ tem efeitos importantes em R. M. N., a sua influência na energia total da molécula ou em grandezas físicas como o potencial de ionização ou a entalpia de atomização é praticamente insignificante.

4 — CONSTANTES DE ACOPLAMENTO H-H E A GEOMETRIA MOLECULAR

Diminuindo a interacção de duas orbitais com a distância, natural é esperar que as constantes de acoplamento diminuam com a distância entre os núcleos.

(¹) Excepto para orbitais híbridas do mesmo átomo.

Assim é em muitos casos. Por exemplo, no benzeno, as constantes J_{HH} são

$$J_{HH}^{orto} = 7,56 \text{ c. p. s.}$$

$$J_{HH}^{meta} = 1,38 \text{ »}$$

$$J_{HH}^{para} = 0,68 \text{ »}$$

Para dois protões *orto*, em hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, J_{HH} aumenta ao diminuir o comprimento da ligação CC. Para o mesmo comprimento \overline{CC} , a constante de acoplamento entre dois protões *cis* é tanto maior quanto menor são os ângulos $H\hat{C}C$; assim, no ciclo-hexano e derivados, J_{HH}^{cis} anda à volta de 9 c. p. s., ao passo que nos ciclopropenos, onde $H\hat{C}C$ é maior, ela é da ordem de 1 c. p. s.

Mas a distância entre dois núcleos por si só está longe de ser o único ou mesmo, por vezes, o mais importante factor que determina a variação nos valores J_{HH} . E assim é que no etileno:

$$J_{HH}^{trans} = 19,0 \text{ c. p. s.}$$

$$J_{HH}^{cis} = 11,7 \text{ »}$$

$$J_{HH}^{gem} = 2,5 \text{ »}$$

contrariamente ao que seria de esperar do factor distância. Também no ciclo-hexano e derivados a constante de acoplamento entre dois protões vicinais com orientação axial é cerca de 12 c. p. s., ao passo que para dois equatoriais ou um equatorial e outro axial é só 4 c. p. s., apesar de a distância ser menor nestes últimos casos. Na verdade, é observação geral que, à parte outros efeitos, J_{HH}^{vic} aumenta com o ângulo diedro dos planos $H_2C_1C_2$ e $C_1C_2H_2$.

Quanto ao acoplamento entre protões geminais, a observação geral é que J_{HH} aumenta com a distância HH: por exemplo, o seu valor em CH_4 é -12 c. p. s.⁽¹⁾ e no etileno 2,5 c. p. s. Estas observações revelam, afinal, que a interacção directa S (fig. 4) entre as orbitais dos átomos H não é a única a considerar na interpretação do acoplamento de protões geminais e vicinais. Por exemplo, um integral de ressonância T (fig. 4) pode supor-se contribuindo do seguinte modo para J_{HH} : para um *spin* α do protão H (1), o electrão da orbital híbrida t_1 terá, de preferência, *spin* α ; em virtude de certa ligação entre t_1 e t_2 , o electrão desta última orbital tende a possuir *spin* β , o que, por sua

vez, favorece o estado β para o *spin* de H (2); T contribui, pois, para um aumento de J_{HH} .

Mas reconhecer a possível relevância duma interacção não basta; é necessário saber que contribuição tem cada uma para a constante de acoplamento. Estas contribuições são-nos dadas pela seguinte expressão aproximada (3, 4):

$$J_{HH} = 392 (4R^2 - S^2 - 5T^2 + 2ST) / \beta^3 + \text{termos de ordem } \beta^\eta \quad (\eta \geq 4)$$

onde β é o integral de ressonância para a orbital 1s de H e a orbital híbrida de C usada na ligação CH. Os pares de orbitais correspondentes aos integrais R, S e T são indicados na fig. 4.

É interessante notar que a maior contribuição vem do termo em T, ao passo que S, a interacção directa entre os átomos H, tem a menor contribuição.

Tendo em consideração que as grandezas R, S, T, β se podem tornar proporcionais aos correspondentes integrais de sobreposição⁽²⁾:

$$S = K \int \psi_{h_1} \psi_{h_2} dV, \quad K < 0$$

etc.

é possível estudar a variação de J_{HH} com a geometria dos fragmentos HCCH e HCH. O acordo com os dados experimentais é satisfatório (4). Assim, por exemplo, o facto de J_{HH}^{trans} no etileno ser maior que J_{HH}^{cis} atribui-se, em parte, a que o integral de sobreposição para duas orbitais sp^2 é maior quando estas são *trans* em relação uma à outra (note-se que o termo T^2 contribui positivamente para J_{HH} , já que $\beta < 0$); por outro lado, R^2 é maior para os protões *cis*.

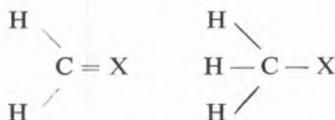
5 — CONSTANTES DE ACOPLAMENTO H-H E O EFEITO DE SUBSTITUINTES

Do que se acaba de expor não deve inferir-se que o factor geométrico seja o único a determinar os valores das constantes de acoplamento entre protões vicinais ou geminais. Com efeito, para geometrias essencialmente idênticas, as constantes J_{HH}^{vic} e J_{HH}^{gem} dependem

(1) Valores J_{HH} negativos significam que os *spins* tendem a alinhar-se paralelamente; para valores positivos a orientação antiparalela é mais favorável.

(2) Excepto T no fragmento HCH, que vem dado em função dos integrais de Coulomb das orbitais s e p do carbono.

da natureza dos grupos substituintes vizinhos. Assim, em compostos do tipo



J_{HH}^{gem} aumenta, em via de regra, com a electronegatividade de X; por exemplo, o seu valor no formaldeído é cerca de 40 c. p. s., ao passo que é apenas 2,5 c. p. s. no etileno. Variações como esta são explicadas não só pelo efeito indutivo de X através das ligações σ , efeito que corresponde a uma diminuição da densidade electrónica nos grupos CH_2 ou CH_3 , mas, igualmente, pela hiperconjugação destes grupos com os pares isolados de electrões no átomo X (5); esta hiperconjugação

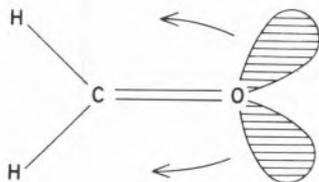


Fig. 5 — Hiperconjugação no formaldeído.

traduz-se num aumento da densidade electrónica em CH_2 e CH_3 , graças à transferência de electrões dos pares isolados para as O. M. de antiligação (doutro modo vazias) daqueles grupos (fig. 5). Em compostos como o aleno:

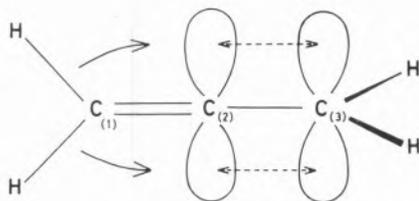
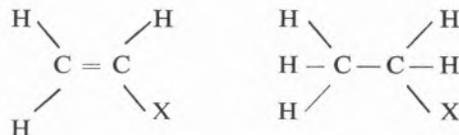


Fig. 6 — Hiperconjugação no aleno.

a hiperconjugação traduz-se num fluxo de electrões de CH_2 para a O. M. π vazia da ligação C_2C_3 (fig. 6), e o resultado é um valor $J_{HH}^{gem} = -9$ c. p. s. Estes resultados mostram que, afinal, integrais de ressonância além dos acima considerados entre duas ligações CH (R, S, T) podem ser de enorme importância no que respeita às constantes de acoplamento, não obstante aparecerem em termos de ordem superior.

Uma situação idêntica ocorre no caso do acoplamento entre protões vicinais. Também aqui se conhecem, de há tempo, relações empíricas de J_{HH}^{vic} com a electronegatividade de substituintes. Nomeadamente, em derivados do etileno e do etano:



J_{HH}^{vic} é, em geral, tanto mais pequeno quanto maior é a electronegatividade do substituinte X, reconhecendo-se mesmo uma aproximada linearidade entre J_{HH}^{vic} e a electronegatividade ϵ_X , da escala de Pauling (6). Por exemplo, para derivados etilénicos:

$$J_{HH}^{trans} = 19,0 - 3,3 (\epsilon_X - 2,1) \text{ c. p. s.}$$

$$J_{HH}^{cis} = 11,7 - 4,0 (\epsilon_X - 2,1) \text{ c. p. s.}$$

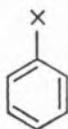
sendo 19,0 c. p. s e 11,7 c. p. s. os valores para o etileno e 2,1 a electronegatividade de H.

De novo, porém, não é só no efeito indutivo de X, i. e. na sua electronegatividade, que se deve procurar a explicação destas observações. Com efeito, casos muito nítidos existem de um aumento de electronegatividade causar um aumento de J_{HH}^{vic} . Citam-se, como exemplo, os valores de $J_{H(2)H(3)}$ na série benzeno-piridina e catião da piridina:

	$J_{H(2)H(3)}$
Benzeno	7,56 c. p. s.
Piridina	4,88 »
Catião da piridina	5,96 »

A electronegatividade efectiva do N aumenta por protonização, mas, não obstante isso, $J_{H(2)H(3)}$ aumenta. É-se, assim, levado a atribuir ao par isolado do azoto uma apreciável contribuição na redução de $J_{H(2)H(3)}$ na piridina em relação ao benzeno. Tal contribuição está aliada ao efeito hiperconjugativo, em que há parcial transferência de electrões do par isolado para as O. M. vazias associadas com o fragmento HCCH (7).

Nos derivados benzénicos:



em que X seja mais electronegativo que H, a migração de electrões dá-se em sentido contrário, i. e. das O. M. ocupadas do fragmento HCCH para a O. M. de antiligaçãõ associada à ligação CX. Como consequência, $J_{H(2)H(1)}$ é agora tanto maior quanto maior a electronegatividade de X.

6—ÁTOMOS DIRECTAMENTE LIGADOS ($^{13}\text{C}-\text{H}$). IMPORTÂNCIA DA NÃO-LOCALIZAÇÃO DOS ELECTRÕES σ .

Começamos esta discussão sobre o acoplamento de spins nucleares considerando o acoplamento $^{13}\text{C}-\text{H}$ para átomos directamente ligados. Voltamos às constantes J_{CH} para discutir se a não-localização dos electrões σ , i. e. as interacções das O. M. da ligação CH com o resto da molécula, terá alguma influência na grandeza da interacção entre o protão e o núcleo ^{13}C . Durante anos tem-se pensado que essa não-localização é irrelevante neste caso, com base em que, sendo assim, se pode facilmente mostrar que J_{CH} deve ser proporcional ao carácter s da orbital híbrida usada pelo C na ligação CH (8), o que é aparentemente um facto se considerarmos os hidrocarbonetos simples metano (ou etano), etileno e acetileno: os valores experimentais são, respectivamente, 125, 156 e 249 c. p. s., quase exactamente na relação dos caracteres s para orbitais sp^3 , sp^2 e sp , respectivamente $1/4$, $1/3$ e $1/2$. Além disso, cálculos mais gerais tendo em conta a não-localização das

ligações σ levam a resultados semelhantes aos que se obtêm supondo as ligações CH perfeitamente localizadas (9).

Porém, uma análise mais pormenorizada (9, 10), nomeadamente cálculos nas moléculas ou fragmentos CH_4 , CH_3 (trigonal planar) e CH_2 (linear), revelam que as interacções do tipo X (fig. 7) contribuem abundantemente para J_{CH} ; esta contribuição é positiva, como seria de esperar qualitativamente do mecanismo de interacção núcleo-electrão-electrão-núcleo. Mais mostra este estudo que o bom acordo dos valores calculados em termos do carácter s com a experiência é puramente accidental, pois resulta duma neutralização fortuita da contribuição do integral X por outras que envolvem o átomo de C vizinho. Não surpreende, pois, que, noutras moléculas, essa relação simples não se observe, como realmente se tem verificado ultimamente.

Teria, portanto, sido mais acertado suspeitar do excelente acordo no que respeita aos hidrocarbonetos simples, em vez de tomar a proporcionalidade com o carácter s como quase sagrada. Pois, a partir dos valores J_{CH} em hidrocarbonetos substituídos, onde se observa geralmente um aumento de J_{CH} com a electronegatividade do substituinte (ligado a C), tem-se deduzido o chamado estado de hibridização do átomo C, como se isso fosse uma realidade física. Passou a dizer-se que a maior electronegatividade do substituinte produzia uma re-hibridização do átomo de carbono de forma a aumentar o carácter s nas ligações CH, atribuindo-se a este conceito foros de fenómeno capaz de levar a uma maior estabilização da molécula (11). Manifestava-se então surpresa de outras grandezas físicas, como os ângulos entre as ligações, não se conformarem com os híbridos deduzidos para C (12).

Ora, é sabido que a hibridização de orbitais atómicas não passa dum mero conceito, duma ficção matemática, útil decerto, mas incapaz de, por si, explicar qualquer grandeza física molecular, na medida em que a estrutura electrónica duma molécula é completamente alheia à hibridização dos seus átomos.

Como explicar, então, o efeito de substituintes em J_{CH} ? De novo, à semelhança das constantes J_{HH} , em termos de efeitos indutivos e hiperconjugativos, essencialmente (15). Neste particular, talvez o resultado teórico mais interessante seja que o efeito hiperconjugativo é bastante importante, dependendo, no caso de envolver um par isolado de electrões, notoriamente

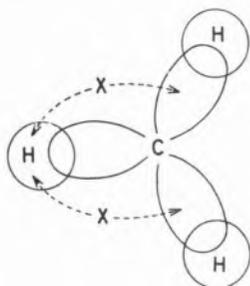


Fig. 7 — Interação X no fragmento CH_3 .

da posição relativa da respectiva orbital e da ligação CH em questão. Assim, para casos como o da fig. 8,

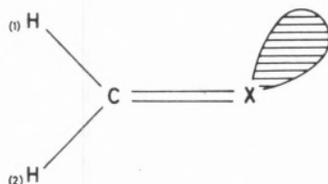


Fig. 8

calcula-se que o efeito seja cerca de $+20$ c. p. s. sobre $J_{CH(1)}$ e -35 c. p. s. sobre $J_{CH(2)}$. Procedeu-se presentemente a um estudo experimental procurando a confirmação destas conclusões ⁽¹⁾.

⁽¹⁾ Muitas das constantes de acoplamento J_{HH} citadas não podem obter-se directamente dum espectro normal; os seus valores são determinados a partir dos espectros de moléculas com alguns átomos 1H ou ^{13}C substituídos respectivamente por 2H e ^{13}C .

AGRADECIMENTOS

Agradeço aos directores do Laboratório Químico e do Centro de Estudos de Química Nuclear e Radioquímica, Profs. Doutores A. J. Andrade de Gouveia e F. Pinto Coelho, o interesse que manifestaram pela realização deste estudo, e à Comissão de Estudos de Energia Nuclear do Instituto de Alta Cultura a concessão duma bolsa de investigação.

BIBLIOGRAFIA

1. Karplus, M., *J. Chem. Phys.*, **30**, 11 (1959).
2. Pople, J. A. e Santry, D. P., *Mol. Phys.*, **7**, 269 (1964).
3. Pople, J. A. e Santry, D. P., *Mol. Phys.*, **9**, 311 (1965).
4. Murrell, J. N. e Gil, V. M. S., *Theor. Chim. Acta*, **4**, 114 (1966).
5. Pople, J. A. e Bothner-By, A. A., *J. Chem. Phys.*, **42**, 1339 (1965).
6. Banwell, C. N. e Sheppard, N., *Discussions Faraday Soc.*, **34**, 115 (1962).
7. Ditchfield, R. e Gil, V. M. S., *J. Chem. Soc., A*, 533 (1969).
8. Muller, N. e Pritchard, D. E., *J. Chem. Phys.*, **31**, 768, 1471 (1959).
9. Van Duijneveldt, F. B., Gil, V. M. S. e Murrell, J. N., *Theor. Chim. Acta*, **4**, 85 (1966).
10. Gil, V. M. S. e Dias, J. J. C. Teixeira., *Mol. Phys.* **15**, 47 (1968).
11. Bent, H. A., *Chem. Rev.*, **61**, 275 (1961).
12. Gutowsky, H. S. e Juan, C., *Discussions Faraday Soc.*, **34**, 52 (1962).

ABSTRACT

The most important relations between N. M. R. coupling constants, namely H-H and ^{13}C -H coupling constants, and molecular structure are reviewed. The importance of σ electron delocalization in both cases is emphasized and the effects of molecular geometry and substituent groups discussed.



MASS SPECTROMETRIC STUDY OF IONIZATION AND DISSOCIATION OF N_2O BY ELECTRON IMPACT

M. A. ALMOSTER FERREIRA

Laboratório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa
e Física Molecular (C.E.E.N. — I.A.C.)
Instituto Superior Técnico — Lisboa-1

The ionization efficiency curve for N_2O by electron impact has been obtained and studied in detail 8 eV above threshold. Several excited states of the ion could be detected. The ionization potential of N_2O and the appearance potential of the NO^+ fragment were determined and their values used to calculate the heats of formation of the N_2O^+ and NO^+ ions and the dissociation energies of the bond N-NO in the neutral molecule and in the N_2O^+ ion. Possible mechanisms of the formation of the NO^+ ion are discussed.

INTRODUCTION

Accurate values of ionization potentials of molecules and appearance potentials of ions resulting from the fragmentation of molecules by electron impact can be used to determine electronically excited levels of molecules and ions and, under certain conditions, their vibrational energy levels. In conjunction with calorimetric data, ionization and appearance potentials are used to calculate thermodynamic quantities such as bond strengths and heats of formation. Another important application of ionization and appearance potential measurements is the study of molecular structures. Published data on ionization and dissociation of N_2O show considerable disagreement concerning thresholds of dissociation of the molecule. In consequence very different values for the appearance potential of the NO^+ ion are referred in literature (1) (2) (3) and it is considered of interest to calculate it again.

In the present work an electron impact method is used. The ionization potential of N_2O is determined and the ionization efficiency curve for N_2O^+ is studied in detail in the region above the first ionization threshold. The appearance potential of NO^+ ion is determined and possible mechanisms leading to its formation are discussed. Several thermodynamic quantities are calculated for the neutral molecule, the molecular ion and the fragment ion NO^+ .

EXPERIMENTAL

Electron impact measurements for N_2O were made with an AEI MS 2-SG mass spectrometer in which conditions were established to permit appearance potentials determinations. The detection of positive ions was made by electron multiplier to increase sensitivity. Ionization efficiency curves measurements for N_2O^+ were carried out using mixtures of N_2O and a rare gas at pressures that were adjusted to give the same peak height at 50 eV for the N_2O^+ ion and the rare gas ion. For the NO^+ ion the same procedure was used, the pressures of N_2O and the rare gas being now adjusted to give the same peak height at 50 eV for NO^+ and the rare gas ion. For each experiment the peak heights at various voltages were measured, and the voltage decreased until necessary to make both peaks disappear. To obtain the ionization efficiency curves of each ion the electron energy in eV was plotted in abscissa against ion current in arbitrary units.

Rare gases used as reference to calibrate the energy scale were 99.9% pure. N_2O used in all experiments had a purity better than 99.5% and was further purified by repeated freezing at liquid air temperature and pumping out the non condensable gases. To test its purity a mass analysis was done. The relative abundance of fragment ions to molecular ion abundance taken as unit are shown in table 1.

Table 1

MASS SPECTRUM OF N_2O AT 70 eV: RELATIVE ABUNDANCES TO N_2O^+ ABUNDANCE TAKEN AS UNIT

Ion	Relative abundance
N_2O^+	1.00
NO^+	0.16
N^+	0.11
O^+	0.02
N^+	0.03

RESULTS AND DISCUSSION

The semilogarithmic plot of the peak heights against electron energy for one of the experiments for N_2O in which argon was used as calibrating gas, is shown in fig. 1. Measurements of the ionization potential (IP) for N_2O^+ ion by Honig's method (4) gave 12.95 ± 0.05 eV for the first ionization potential of the molecule.

This mean value was calculated from curves obtained in several plots similar to the one shown in fig. 1, after the necessary corrections for contact potentials. It is in good agreement with the U. V. value of 12.89 eV, TURNER & MAY'S (5) value of 12.90 eV obtained by photoelectron spectroscopy, and DIBELER'S (3) value of 12.89 eV by photoionization. Electron impact values by COLLIN (1) and CURRAN (2) are, respectively, 13.01 eV and 12.63 eV.

The ionization efficiency curve for N_2O^+ obtained in one experiment is shown in fig. 2 from threshold to 8 eV above it. It shows well defined breaks which are assumed to represent the onset to the ionization of excited states. The breaks were detected by the method of linear intercepts. They correspond to 1.5 eV, 3.5 eV and 4.9 eV above threshold, or, in absolute value,

14.4 eV, 16.5 eV and 17.8 eV. The states corresponding to 14.4 eV and 16.5 eV are very well defined and the corresponding breaks well reproduced in all experiments, whilst the third one has not as good reproducibility with the instrument used by us. No other states could be detected above 19 eV because of limitations imposed by changes in the energy scale of our mass spectrometer.

The two values 16.5 eV and 17.8 eV correspond to states already established in previous work by electron impact. The excited state corresponding to the 14.4 eV threshold has not been identified by U. V. spectroscopy or photoionization. There are references to states which are probably the same, on papers by CURRAN & FOX (2) and

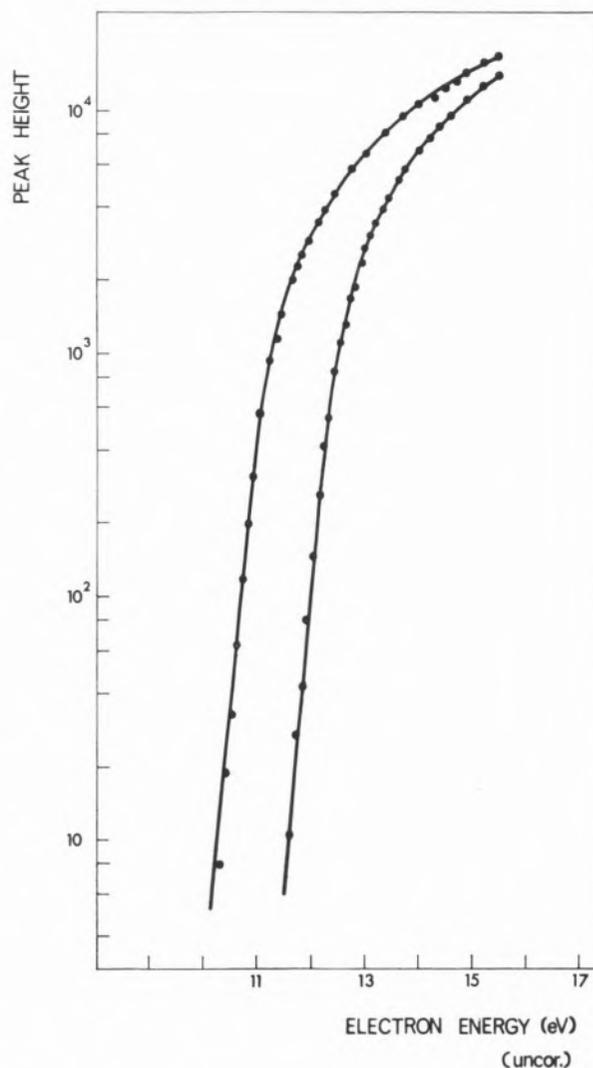


Fig. 1 — Plot of electron energy versus the peak height on a logarithmic scale, for N_2O^+ ion (right) and Ar^+ ion (left).

CARETTE (8). Carette mentions a possible state appearing at 14.3 eV but claims that it was not well reproducible; it probably corresponds to the same state of the N_2O^+ ion now detected with good reproducibility. Evidence of the existence of this ionic level has been found recently by photoelectron spectroscopy (9). Its spectroscopic interpretation has been proposed by COLLIN & NATALIS (10), but it leads to the conclusion that this state is probably unstable.

The energies corresponding to the onset of the excited states detected are presented in table II, as well as the already established spectroscopic interpretation.

Table II

ELECTRONIC STATES OF THE ION N_2O^+ (eV)			
This work	Carette (1)	Spectroscopy	Interpretation
12.95	12.8 13.8 (2)	12.89	$^2\Pi_{3/2}$
14.4	14.3 (2)		
16.4	16.5	16.38	$^2\Sigma_u^+$
17.8			
—	20.3	20.10	$^2\Sigma_g^+$

(1) See reference (8).

(2) Little reproducibility is admitted to these two values.

Appearance potential (AP) for NO^+ was determined by LOSSING's method (7). The peak heights of NO^+ and the rare gas ion were plotted as a percentage of the peak height at 50 eV against electron energies as shown in fig. 3. The ordinate considered to evaluate the AP(NO^+) was 1% and corrections for contact potentials were taken into account. From several experiments a value of 16.53 eV was calculated for AP(NO^+).

Literature values for appearance potentials of NO^+ (from N_2O) determined by electron impact processes are 13.5 eV (2) and 15-16.9 eV (1). The value now determined differs from them being nevertheless contained within the rather large limits of the second. However it is in accordance with the photoionization value of 16.53 eV (3) considered to be due to autoionization with formation of NO^+ in the ground state and N atoms in the 2D state.

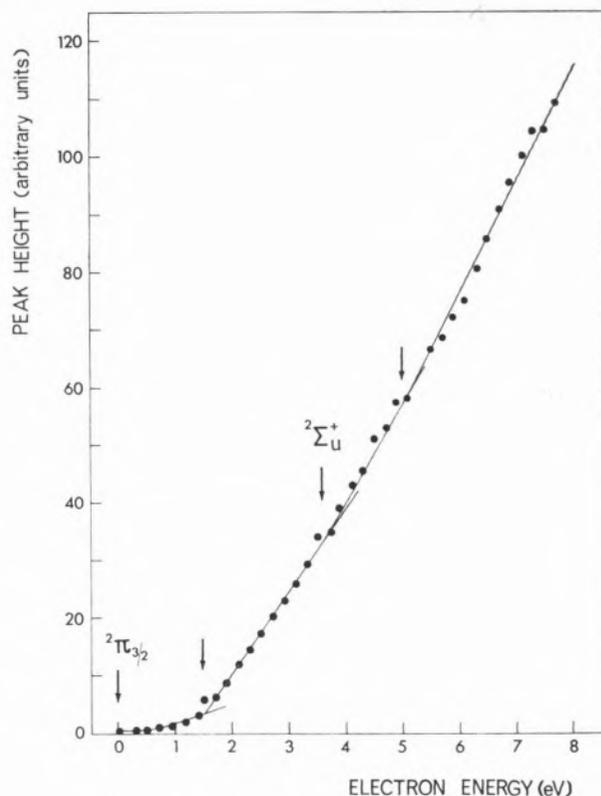


Fig. 2 — Ionization efficiency curve for N_2O^+ ion from the first ionization threshold to 8 eV above it.

Using the values determined in the present work and the calorimetric data found in the literature, thermodynamic quantities are calculated as follows.

From the calculated IP (N_2O^+), the heat of formation of the ion N_2O^+ can be calculated. Admitting that no excess energy is formed in the process, the energy of the observed threshold is the heat of the reaction



Adding the heat of formation of N_2O (13) $\Delta H_{f_0}^0(N_2O) = 20.33 \text{ kcal mol}^{-1}$, the heat of formation of the N_2O^+ ion is obtained

$$\begin{aligned} \Delta H_{f_0}^0(N_2O^+) &= H_{f_0}^0(N_2O) + IP(N_2O) = \\ &= 319.00 \text{ kcal mol}^{-1} \end{aligned}$$

The energy $D(N-NO)$ of the dissociation of the bond

N-NO in N₂O can be calculated, from the relation

$$AP(NO^+) = D(N-NO) + IP(NO) + K + E$$

where IP(NO) is the ionization potential of the radical NO, and K and E are the initial kinetic energy and the excitation energy of the dissociation products. K + E is usually made equal to zero, so that what is actually measured is an upper limit of the dissociation energy of the considered bond.

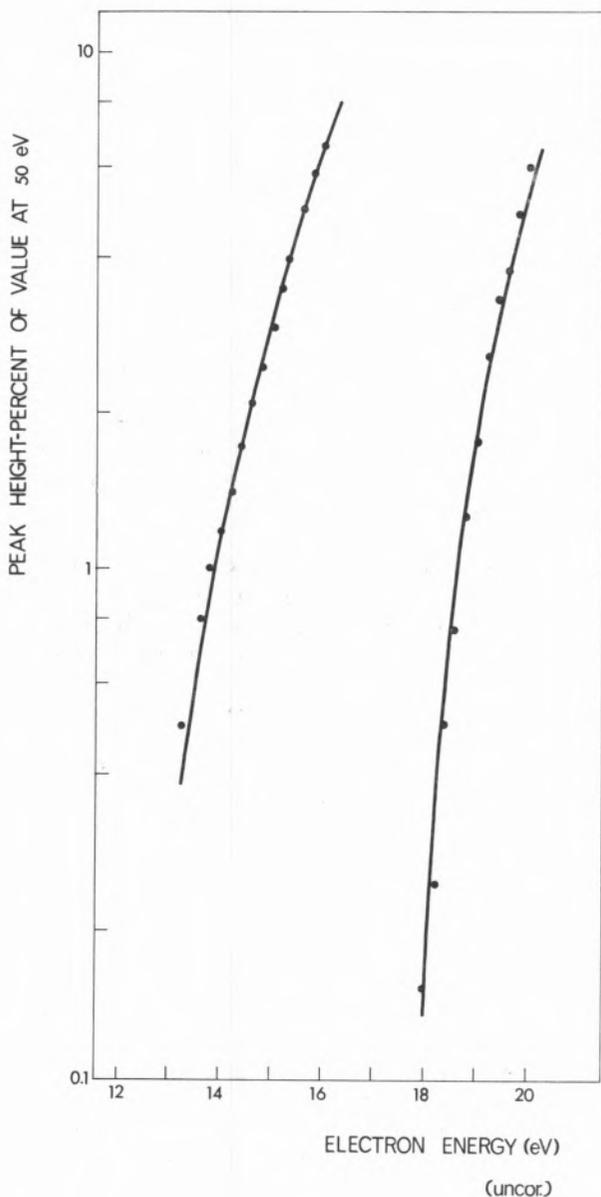


Fig. 3 — Semilogarithmic plot of electron energy versus the peak height as a percentage of peak height at 50 eV for NO⁺ (left) and Ne⁺ (right).

Using the measured AP(NO⁺) value and taking from published data (13) IP(NO) = 9.250 eV we find

$$D(N-NO) \leq 7.275 \text{ eV or } 167.78 \text{ kcal mol}^{-1}$$

The formation of the NO⁺ ion can be explained by more than one process, as mentioned before. Let us first assume that it is formed by the process:



Taking the energy of the measured threshold 16.52 eV to be the heat of the reaction $\Delta H_o = 380.95 \text{ kcal mol}^{-1}$, from the following relations (14) (15)

$$AP(NO^+) = IP(NO) + D(N-NO)$$

$$D(N-NO) = \Delta H_{f_o}^o(NO) + \Delta H_{f_o}^o(N) - \Delta H_{f_o}^o(N_2O)$$

we find

$$\Delta H_{f_o}^o(N) = \Delta H_{f_o}^o(N_2O) - \Delta H_{f_o}^o(NO) + AP(NO^+) - IP(NO) \quad (1)$$

From the appropriate heats of formation of the several species involved all considered in the ground state, and using the value now calculated for AP(NO⁺), a difference of 53.95 kcal mol⁻¹ or 2.34 eV is found for $\Delta H_{f_o}^o(N)$ when compared with the thermochemical value (13). The value of this difference corresponds within the limits of experimental error to the 2.383 eV necessary to the excitation of the nitrogen atom to the ²D state. It can then be assumed (16) that the process involves the formation of N (²D) atoms, as already mentioned.



A second possibility may be considered for the formation of the NO⁺ ion, and it is by dissociation of the N₂O⁺ ion already formed. To this case the following relations must be taken into account (15) (16):

$$\Delta H_{f_o}^o(N_2O^+) = \Delta H_{f_o}^o(NO^+) + \Delta H_{f_o}^o(N) - D(N-NO^+)$$

$$D(N-NO^+) = AP(NO^+) - IP(N_2O) \quad (2)$$

$$\Delta H_{f_o}^o(N_2O^+) = \Delta H_{f_o}^o(N_2O) + IP(N_2O) \quad (3)$$

$$\Delta H_{f_o}^o(NO^+) = \Delta H_{f_o}^o(NO) + IP(NO) \quad (4)$$

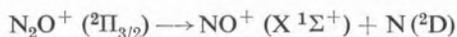
from which we find for $\Delta H_{f_o}^o(N)$ the same expression

Table III

THERMODYNAMIC DATA CALCULATED FOR N₂O

Ion	Observed threshold (eV)	Calculated thermodynamic data (kcal mol ⁻¹)	Mechanism of the process
N ₂ O ⁺	12.95 ± 0.05	ΔH _{f₀} ⁰ (N ₂ O ⁺) = 319.00	N ₂ O (X ¹ Σ ⁺) + e → N ₂ O ⁺ (²Π _{3/2}) + 2e
NO ⁺	16.53 ± 0.05	ΔH _{f₀} ⁰ (NO ⁺) = 234.50 D (N—NO) ≤ 167.78 D (N—NO ⁺) = 82.32	N ₂ O (X ¹ Σ ⁺) + e → NO ⁺ (X ¹ Σ ⁺) + N (²D) + 2e N ₂ O ⁺ (²Π _{3/2}) → NO ⁺ (X ¹ Σ ⁺) + N (²D)

as in (1). That means that the considerations made before still hold for this process that can be represented by



Correlation rules for unsymmetrical linear molecules (17) indicate that when the excited states of separate groups obtained from this type of molecule are Σ⁺ + D they can correlate with Σ⁺ or Π states of the molecular species. This seems to confirm that both mechanisms considered to explain the formation of the NO⁺ ion are possible.

Relations (2) (3) and (4) were used to estimate the heat of formation of the N₂O⁺ ion and the heat of formation of the NO⁺ ion at the considered ionization threshold as well as the dissociation energy of the bond N—NO in the molecule ion.

In table III are summarized the data obtained in the present work, and the mechanisms considered for the dissociation and the ionization of N₂O.

BIBLIOGRAPHY

- Collin, J. and Lossing, F. P., *J. Chem. Phys.*, **28**, 900 (1958).
- Curran, R. M. and Fox, R. E., *J. Chem. Phys.*, **34**, 1590 (1960).
- Dibeler, V. H. and Walker, J. A., in «Advances in Mass Spectrometry», vol. 4, edited by E. Kendrick, Elsevier Publishing Company, London, 1968, p. 767.
- Honig, R. E., *J. Chem. Phys.*, **16**, 105 (1948).
- Turner, D. W. and May, D. P., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1156 (1967).

- McDowell, C. A. and Warren, J. W., *Discussions Faraday Soc.*, **10**, 55 (1951).
- Lossing, F. P., Tickner, A. W. and Brice, W. A., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1254 (1951).
- Carette, J. D., *Can. J. Phys.*, **45**, 2931 (1967).
- Collin, J., Private Communication.
- Collin, J. and Natalis, P., To be published.
- Newton, A. S. and Sciamanna, A. F., *J. Chem. Phys.*, **44**, 4327 (1967).
- Ferreira, M. A. A., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 22 (1967).
- Vedeneyev, V. I., Gurvich, L. V., Kondratyev, V. N., Medvedev, V. A. and Frankevich, Y. L., «Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities», Edward Arnold, London, 1966.
- Reed, R. I., «Applications of Mass Spectrometry to Organic Chemistry», Academic Press Inc., London, 1965.
- Beynon, J. H., «Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry», Elsevier Publishing Company, London, 1960.
- Banwell, C. N., «Fundamentals of Molecular Spectroscopy», Mc Graw Hill, London, 1966.
- Hertzberg, G., «Molecular Spectra and Molecular Structure, III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules», Van Nostrand, New Jersey, 1967.

RESUMO

Traçou-se a curva de ionização por impacto electrónico da molécula N₂O e fez-se o estudo pormenorizado da zona que corresponde a valores da energia dos electrões ionizantes compreendida entre o potencial de ionização e 8 eV acima desse valor, tendo sido possível localizar pontos de inflexão que se atribuem a estados excitados da molécula. Determinou-se o potencial de ionização do N₂O e o potencial de aparecimento do ião NO⁺ resultante da fragmentação da molécula. Estes valores foram utilizados para calcular os calores de formação dos iões N₂O⁺ e NO⁺, e as energias da ligação N—NO na molécula neutra N₂O e no ião N₂O⁺. Consideram-se dois mecanismos possíveis para explicar a formação do ião NO⁺, a partir do composto inicial, como consequência da fragmentação por impacto electrónico.



INDÚSTRIA

APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DA CATÁLISE E TENDÊNCIAS DO SEU DESENVOLVIMENTO

CARLOS A. LOPES VAZ
ARTUR LOPES BAPTISTA

Gabinete de Estudos
SACOR
Lisboa - 2

1 — ASPECTOS PRELIMINARES DE BASE

1.1 — INTRODUÇÃO

A catálise é um fenómeno predominantemente ligado às reacções químicas. Assim, a sua influência é fundamental em todas as indústrias que envolvem processos químicos.

As reacções catalíticas sempre se processaram na própria Natureza e são essenciais ao metabolismo e à própria vida dos seres vivos.

Durante vários séculos o homem utilizou catalisadores naturais — enzimas — para, através de processos de catálise bioquímica, obter produtos naturais. É no século XIX que aparecem os primeiros catalisadores sintéticos, cuja influência se faz principalmente notar na indústria química inorgânica. O século XX assiste ao grande desenvolvimento dos processos catalíticos aplicados à indústria da refinação de petróleos e à indústria orgânica de síntese.

1.2 — MECANISMO DA CATÁLISE

Como se sabe, para se dar início a uma reacção, é necessário fornecer ao sistema reagente uma quantidade de energia vulgarmente designada por energia de activação. A energia do sistema resultante da reacção tem de ser menor que a energia inicial do sistema reagente para que, termodinamicamente, a reacção seja possível.

A introdução de um catalisador num sistema reaccional traduz-se por uma diminuição da energia de activação necessária à reacção, paralelamente com um aumento da velocidade reaccional. A acção catalítica não afecta o gradiente energético entre o sistema reagente e o sistema final, que depende, unicamente, do estado inicial e final de reagentes e produtos.

De uma maneira geral, admite-se que a acção de um catalisador se traduz pela formação de um complexo activado entre este e um dos reagentes. Este complexo activado irá posteriormente reagir com outro reagente, regenerando o catalisador simultaneamente com a formação de um produto de reacção. A reacção de um complexo activado com vários reagentes pode traduzir-se por uma desactivação do catalisador e consequente diminuição do seu poder catalítico. Este fenómeno está intimamente ligado à noção de selectividade de um catalisador, cujo *controlo* é essencial ao desenvolvimento de qualquer processo catalítico.

1.3 — CLASSIFICAÇÃO DA CATÁLISE

Básicamente, consideram-se, em geral, três métodos de classificação da catálise, que se descrevem resumidamente:

1.3.1 — *Classificação clássica segundo a natureza da fase do catalisador, reagentes e produtos*

Este método permite definir dois tipos fundamentais de catálise:

(i) *Catálise homogénea*

Correspondente àqueles casos em que o catalisador é solúvel no meio reaccional.

(ii) *Catálise heterogénea*

Corresponde aos casos em que o catalisador não é solúvel no meio reaccional.

A diferença fundamental entre os mecanismos reaccionais destes dois tipos de catálise traduz-se por, nos processos de catálise heterogénea, haver necessidade de se verificar a adsorção e desorção, respectivamente, dos reagentes e produtos na superfície do catalisador, enquanto nos processos de catálise homogénea não é necessária esta adsorção e desorção.

1.3.2 — *Classificação segundo a natureza química dos reagentes e catalisadores*

Segundo este critério, podem distinguir-se três tipos fundamentais de catálise:

(i) *Catálise ácido-base*

Corresponde aos casos vulgares de reacção de esterificação em que o catalisador é um hidrogénio.

(ii) *Catálise de coordenação*

Corresponde àqueles casos em que a ligação química catalisador-reagente se faz à custa dos electrões do reagente.

(iii) *Catálise radicalar*

Em que o catalisador é o electrão livre dos radicais que se formam à custa dos reagentes, o qual, devido à sua instabilidade, acaba por ser consumido durante o processo catalítico.

1.3.3 — *Classificação segundo o tipo de reacção química*

Este critério leva à consideração de vários tipos de catálise, de acordo com as reacções que se processam:

- (i) Oxidação;
- (ii) Hidrogenação;
- (iii) Polimerização;
- (iv) Alquilação;
- etc.

1.4 — INVESTIGAÇÃO CIENTÍFICA E A CATÁLISE

Pode afirmar-se que a maior parte da investigação científica actual e prevista para um futuro próximo será dedicada à catálise. Só nos E. U. A. dependem-se actualmente cerca de 400 milhões de dólares por ano na investigação aplicada à catálise.

Uma grande soma dos investimentos dedicados à investigação na indústria química e de refinação de petróleos (consideradas actualmente, em conjunto com as indústrias electrónica e aeronáutica, como indústrias de ponta) é absorvida praticamente na descoberta de novos processos catalíticos indispensáveis ao desenvolvimento destas indústrias.

Se bem que se tenham desenvolvido as teorias sobre o mecanismo das reacções, não é ainda possível estabelecer de forma absolutamente sistemática um plano de investigação com vista à obtenção de um novo produto ou à descoberta de um novo processo por vias catalíticas. São necessárias um sem número de experimentações laboratoriais em que não só o tipo e condições de aplicação do catalisador se fazem variar, como também as próprias condições externas da reacção, para se chegar, nem sempre com sucesso, a um resultado laboratorial válido. A extrapolação para uma escala industrial economicamente justificável constitui, por sua vez, uma tarefa sobremaneira difícil e podemos afirmar que apenas uma parcela diminuta dos processos catalíticos descobertos e patenteados encontraram uma concretização industrial aceitável.

Compreende-se, assim, que o desenvolvimento dos processos catalíticos exige avultados encargos para suportarem os esforços de investigação, o que leva certos grupos ou certos países a colocarem-se numa posição cómoda de comprarem as licenças que necessitam para os seus planos de desenvolvimento industrial. Casos há, porém, em que pequenos grupos ou pequenos países se orientaram sobretudo no sentido de um desenvolvimento tecnológico e científico próprios e podemos afirmar que, presentemente, os países em desenvolvimento não poderão continuar uma expansão da sua indústria química se não se apoiarem numa estrutura de investigação própria, não só para a descoberta de novos processos, mas, sobretudo, para o desenvolvimento daqueles que adquiriram por pagamento de licenças.

A investigação química, que é o mesmo que dizer a investigação dos processos catalíticos, interessa, assim, não só às grandes potências económicas como a todos aqueles países que aspiram a um desenvolvimento mais próximo dos estados mais evoluídos.

Esta vasta actividade no estudo da catálise traduziu-se nos últimos anos por alguns desenvolvimentos industriais do maior interesse. Assim, podem destacar-se:

(i) *Peneiros moleculares*

Sob o ponto de vista químico, estes catalisadores são zeólitos sintéticos (alumino-silicatos metálicos) de estrutura cristalina particular que permitem o movimento de moléculas de configuração específica através da sua rede, sem alteração da estrutura. São caracterizados por possuírem elevada porosidade e superfície interna e grande estabilidade térmica.

(ii) *Polimerização estereoespecífica*

A utilização de catalisadores de coordenação permitiu a obtenção de polímeros de estrutura controlada.

(iii) *Catalisadores enzimáticos*

Têm-se desenvolvido de molde a prever a sua utilização em vasta escala.

(iv) *Catalisadores polifuncionais*

São capazes de desempenhar várias funções catalíticas e com maior especificidade.

(v) *Electrocatalise*

O desenvolvimento das pilhas de combustíveis levou a aprofundar o estudo dos fenómenos catalíticos que se passam na oxidação de combustíveis orgânicos em eléctrodos.

2 — *SITUAÇÃO ACTUAL DA CATÁLISE NAS APLICAÇÕES INDUSTRIAIS*

2.1 — *QUÍMICA INORGÂNICA*

Os principais processos que utilizam a catálise são os de hidrogenação (fabrico de amoníaco) e os de oxidação-redução (fabrico de cloro e hidrogénio, água oxigenada e ácidos sulfúrico, nítrico e cianídrico).

Indica-se, a seguir, a incidência do catalisador no custo de dois dos principais produtos químicos inorgânicos:

Quadro I

Produto	Produção nos países da OCDE em 1965 (10 ³ t)	Valor do produto (10 ⁶ dólares)	Valor do catalisador (10 ⁶ dólares)
Amoníaco	19 000	1950	11,2
Ácido sulfúrico	50 000	1480	6,3

O valor total dos catalisadores empregados na indústria química inorgânica deverá ter orçado, em 1965, pelos 27 milhões de dólares.

2.2 — *QUÍMICA ORGÂNICA*

Os principais processos catalíticos e respectivos produtos são os que se indicam no quadro II.

Indica-se, também no quadro III, a incidência do custo do catalisador no fabrico de vários produtos orgânicos básicos.

Quadro II

Processo	Produtos
Hidrogenação	Metanol e ciclohexano
Desidrogenação	Butadieno, estireno e aromáticos (benzeno, tolueno e xileno)
Oxidação	Anidrido e ácido acético, acrilonitrilo, formaldeído, óxido de etileno e anidrido ftálico
Hidratação	Etileno-glicol, álcool etílico e álcool isopropílico
Halogenação	Cloreto de vinilo
Isomerização	Fenol, acetona
Alquilação	Cumeno
Esterificação	Dimetil e octil-ftalatos
Polimerização	Poliacrilonitrilo, polietileno, poliestireno, PVC, polipropileno e elastómeros

Estes quadros têm sobretudo o interesse de realçar o valor dos produtos que se obtêm por processos catalíticos, e não propriamente a incidência do catalisador em si. Na realidade há que ter em conta que o valor do catalisador não reflecte directamente o seu preço de custo e que na maioria dos processos o catalisador é regenerável. Para além do valor do catalisador, há que contar com o custo das *royalties* dos processos que, em conjunto, traduzem os encargos de investigação que foram necessários à descoberta e desenvolvimento dos próprios processos catalíticos.

Quadro III

Produto	Produção nos países da OCDE em 1965 (10 ³ t)	Valor do produto (10 ³ dólares)	Valor do catalisador (10 ³ dólares)
Fenol	1 100	270	0,25
Metanol	2 700	250	12
Óxido de etileno	1 400	480	4
Anidrido ftálico	700	130	1,1

3 — A CATÁLISE NA INDÚSTRIA DE REFINAÇÃO DE PETRÓLEOS

3.1 — INTRODUÇÃO

A indústria de refinação de petróleo é aquela em que os processos catalíticos são usados em maior escala. Pode dizer-se que, praticamente, quase todos os produtos petrolíferos são hoje cataliticamente tratados, seja na obtenção, ou na fase final de purificação. Em termos de utilização mundial, os processos catalíticos trataram em 1966 cerca de 51 % da quantidade total de petróleo bruto submetido à refinação.

A utilização da catálise na indústria petrolífera permite obter melhores rendimentos de transformação, bem como maior flexibilidade no tratamento de ramas de tipos diversos e na obtenção de produtos finais de características bem definidas e melhor adaptadas às exigências do consumo.

3.2 — PROCESSOS CATALÍTICOS NUMA REFINARIA

3.2.1 — Processos de desidrogenação

De uma maneira geral, podem incluir-se neste grupo os processos de *cracking* e de *reforming* que se destinam fundamentalmente a melhorar o rendimento de produção de gasolinas e o seu índice de octana:

(i) «Cracking» catalítico

Trata as fracções mais pesadas, isto é, de ponto de ebulição normalmente superior a 200°C. Comercialmente existem unidades de três tipos correspondentes, respectivamente, a ter o catalisador num leito fixo (processo Houdry), num leito móvel (processo TCC) ou num leito fluidizado (processo FCC). Os catalisadores utilizados são geralmente do tipo sílico-aluminatos, utilizando-se nos últimos tempos os catalisadores do tipo peneiro-molecular.

Recentemente, começaram a utilizar-se e tendem cada vez mais a expandir-se, os processos de *cracking* pelo hidrogénio, nos quais o catalisador (óxidos ou sulfuretos de Mo e Ni) forma um leito fixo e a mistura reaccional é aquecida e misturada com hidrogénio antes de passar sobre o catalisador.

(ii) «Reforming» catalítico

Trata geralmente as fracções mais leves (ponto de ebulição inferior a 200°C). Destina-se a melhorar o índice de octano das gasolinas, bem como à produção de hidrocarbonetos aromáticos.

Comercialmente as unidades mais conhecidas são as de *platforming* que utilizam catalisadores de Pt.

3.2.2 — Processos de polimerização

São geralmente utilizados para a produção de gasolinas de elevado índice de octana a partir dos gases provenientes das unidades de *cracking* contendo elevado teor de hidrocarbonetos não saturados.

Os catalisadores empregados são à base de ácidos fosfórico e sulfúrico.

3.2.3 — Processos de isomerização

Destinam-se a melhorar o índice de octana das gasolinas por transformação de hidrocarbonetos de cadeia linear em isómeros de fórmula ramificada.

Empregam-se catalisadores à base de $AlCl_3$, HF ou H_2SO_4 .

3.2.4 — Processos de alquilação

Utiliza-se geralmente uma fase gasosa rica em isobutano e butenos para, em contacto com um catalisador de $AlCl_3$ ou HF, se obter o butano normal, o isobutano (que se recicla) e um produto de alquilação de composição complexa, que se emprega também para melhorar o índice de octana das gasolinas.

3.2.5 — Processos de dessulfuração

Utilizam o hidrogénio para a remoção do enxofre de vários produtos finais sob a forma de H_2S . Os catalisadores empregados são à base de Co-Mo.

3.3 — ASPECTOS ECONÓMICOS

A utilização dos processos catalíticos na indústria da refinação de petróleos é bem evidenciada pelo montante

despendido com catalisadores durante o ano de 1965 nas refinarias do mundo ocidental. Indicam-se, a seguir, estes valores para cada um dos processos catalíticos, bem como a capacidade instalada em 1 de Janeiro de 1966.

Quadro IV

Processo	Capacidade de tratamento em 1965 (10 ³ t/d)	Consumo de catalisador em 1965 (10 ⁶ dólares)
Desidrogenação (<i>cracking</i> catalítico, <i>reforming</i> catalítico e hidro- <i>cracking</i>)	1 500	100
Dessulfuração	750	5,4
Alquilação	85	36
Isomerização	12	0,3
Polimerização (1)	15	3,8

(1) Só nos Estados Unidos.

4 — TENDÊNCIAS DE DESENVOLVIMENTO

4.1 — INVESTIGAÇÃO

Os principais trabalhos de investigação deverão concentrar-se nos processos catalíticos de preferência aos catalisadores. A tendência geral deverá ser para aumentar a selectividade dos catalisadores no sentido de evitar o mais possível as reacções laterais. Assim, prevê-se a utilização cada vez maior de peneiros moleculares, complexos metálicos, ligas, compostos organometálicos, polímeros e semicondutores orgânicos e inorgânicos.

No intuito de obter uma maior selectividade, é de admitir que a investigação científica conduza ao desenvolvimento de catalisadores que se assemelhem aos enzimas na sua selectividade; isto deverá traduzir-se por um incremento no estudo dos fenómenos básicos da catálise e na utilização de enzimas sintéticos.

Outro aspecto da catálise que continuará a ser objecto de particular atenção será a catálise negativa, com o fim de permitir a inibição de reacções catalíticas indesejáveis.

O desenvolvimento dos «motores catalíticos», susceptíveis de transformar a energia química dos combustíveis em energia eléctrica com rendimentos quase quantitativos, deverá fazer incidir uma atenção particular sobre o mecanismo da electrocatálise, particularmente no que respeita à oxidação dos combustíveis orgânicos nos eléctrodos das pilhas de combustíveis. Prevê-se que a indústria de refinação de petróleos e a indústria química continuem a ser os principais utilizadores da catálise, enquanto as indústrias de pasta de papel e alimentar deverão recorrer aos fenómenos catalíticos com um incremento muito maior do que o actual.

Duma maneira geral, pode afirmar-se que o sucesso prático dos novos processos catalíticos dependerá grandemente da resolução dos problemas relacionados com a superfície de contacto dos catalisadores, transferência de calor e efeitos de difusão. Deverão, também, desenvolver-se novos métodos para comunicar energia ao sistema catalítico, tais como radiações e descargas eléctricas.

Os Estados Unidos prevêem para o período 1965-1975 uma quase duplicação dos investimentos com a investigação científica aplicada à catálise. Espera-se que os progressos que se obterão na eficiência, duração e especificidade dos catalisadores venham a traduzir-se por um aumento de somente 3,5% no consumo de catalisadores durante o mesmo período.

4.1 — PERSPECTIVAS DA CATÁLISE NOS VÁRIOS SECTORES INDUSTRIAIS

4.2.1 — Refinação de petróleos

Continuará a ser o principal utilizador de catalisadores em valor de produtos utilizados e produtos obtidos.

Os principais desenvolvimentos que se prevêem neste sector são:

(i) «Hidrocracking» — permitirá uma valorização cada vez maior do petróleo bruto, traduzindo-se por maiores rendimentos em produtos leves (gasolina de elevado índice de octana, combustíveis para jacto e gasóleo).

Os catalisadores mais usados têm sido à base de Ni e W, mas o emprego de peneiros moleculares deverá vir a generalizar-se por serem mais estáveis.

(ii) «Cracking» catalítico — neste sector o principal desenvolvimento deverá consistir na utilização cada vez maior de peneiros moleculares em base silicoaluminosa, devido aos elevados rendimentos em gasolina que se podem obter.

Com base nas conclusões do último Congresso Mundial dos Petróleos, deverá poder admitir-se que até 1975 os processos catalíticos aplicados à refinação no mundo livre deverão aumentar de 60% em termos de petróleo bruto tratado.

Quadro V

Zona	Processo	Capacidade (10 ⁹ b/d)		Percentagem
		1966	1975	de petróleo bruto tratado 1975
Médio Oriente	CC	78	125	5
	RC	101	250	10
	TH	92	250	10
	<i>Total...</i>	271	625	25
Europa	CC	586	810	6
	RC	1 103	2 430	18
	TH	1 130	3 380	25
	<i>Total...</i>	2 820	6 620	49
África	CC	26	50	5
	RC	102	200	20
	TH	80	150	25
	<i>Total...</i>	308	400	50
Ásia-Pacífico	CC	337	570	10
	RC	359	850	15
	TH	453	1 150	20
	<i>Total...</i>	1 149	2 570	45
América Latina	CC	554	820	15
	RC	169	550	10
	TH	187	660	12
	<i>Total...</i>	910	2 030	37
E. U. - Canadá	CC	4 330	4 920	33
	RC	2 280	2 980	20
	TH	3 707	5 220	35
	<i>Total...</i>	10 317	13 120	88

CC = Cracking catalítico

RC = Reforming catalítico

TH = Tratamento com hidrogénio (dessulfuração + hidrocracking).

A maior contribuição será dada pelos processos com base no hidrogénio (dessulfuração e *hydrocracking*), que se prevê venham a suplantam o *cracking* catalítico na zona Estados Unidos-Canadá em 1975.

A evolução prevista nas áreas do mundo livre é apresentada no quadro v.

(iii) *Aproveitamento de areias betuminosas e «shale-oil»*

Outro aspecto que deverá ter um desenvolvimento profundo será o da recuperação de produtos petrolíferos das areias betuminosas canadianas e dos depósitos americanos de *shale-oil*. Esta recuperação não será possível por processos de *cracking* catalítico convencionais, devido às quantidades elevadas de compostos de azoto e enxofre, que terão de ser removidos por tratamento com hidrogénio e por coqueificação catalítica.

Entrou já em funcionamento no Canadá nos últimos meses a primeira refinaria de petróleos segundo um esquema destes, que usa *shale-oil* como matéria-prima.

4.2.2 — *Indústria química*

A quase totalidade dos novos processos químicos recentemente comercializados são processos catalíticos, pelo que a importância da catálise nesta indústria está em crescimento constante.

Os processos que tenderão a desenvolver-se são aqueles que actualmente correspondem a maior consumo de catalisadores: hidrogenação, desidrogenação, oxidação, polimerização e alquilação.

A tendência no estudo dos catalisadores é dirigida no sentido de se obterem séries de reacções conduzindo aos produtos finais em lugar de várias reacções separadas.

Na indústria inorgânica a ênfase actual é para a obtenção de cloro a partir do ácido clorídrico por processos catalíticos sem recorrer à electrolise. Na indústria orgânica aumentará o número de produtos químicos que se podem obter por via catalítica, mas os maiores progressos deverão verificar-se no domínio da polimerização estereoespecífica.

Os estereopolímeros, com uma estrutura regular, tridimensional, são idênticos aos polímeros naturais, possuem estrutura cristalina e, por vezes, propriedades ainda superiores às dos produtos naturais. Comer-

cialmente, os catalisadores estereoespecíficos são geralmente aquil-aluminatos, compostos orgânicos de Li ou certos óxidos metálicos.

Na indústria dos fertilizantes prevê-se um aumento de catalisadores destinados à obtenção catalítica de amoníaco e de ácido nítrico. O aumento de consumo mundial de fertilizantes reflectir-se-á pelo desenvolvimento destes processos catalíticos e pela criação de novos processos comerciais, com vista à obtenção catalítica de vários tipos de fertilizantes.

4.2.3 — *Produção de enzimas*

O desenvolvimento neste sector será determinado pela necessidade de produzir catalisadores cada vez mais específicos, o que não se poderá por vezes obter com catalisadores inorgânicos. Assim, caminha-se para o desenvolvimento dos enzimas sintéticos, já utilizados em vários processos, tais como conversão do amido em destrose, fabrico de queijo, etc.

4.2.4 — *Indústria farmacêutica*

Prevê-se a utilização da catálise em conjunto com outras técnicas (microbiologia, por exemplo) para a transformação de produtos naturais e sintéticos em produtos farmacêuticos.

4.2.5 — *Indústria têxtil*

O desenvolvimento das fibras sintéticas terá repercussão de vulto no fabrico catalítico de polímeros. O revestimento de fibras naturais por polimerização catalítica permitirá fabricar novos tipos de tecidos com maior resistência.

O fabrico de *rayons* por processos catalíticos a partir de pasta de lã permitirá a obtenção de produtos de melhor qualidade em condições processuais menos enérgicas que não conduzem à degradação da estrutura da celulose. A utilização de enzimas, que promovem o aumento de comprimento da cadeia molecular da celulose, permitirá obter também *rayons* de superior qualidade.

4.2.6 — *Indústria alimentar*

A principal utilização da catálise neste sector tem sido na hidrogenação dos óleos, mas a tendência actual para utilizar óleos não saturados deve diminuir a aplicação de processos catalíticos.

Contudo, a obtenção de produtos alimentares tais como vitaminas, glutamato de sódio e aminoácidos por catálise tem tendência a aumentar. As reacções enzimáticas têm grande aplicação no fabrico de muitos produtos alimentares. O desenvolvimento futuro deverá traduzir-se na melhoria destes processos enzimáticos, bem como na utilização de enzimas para melhorar o paladar e a preservação de alimentos.

4.2.7 — *Utilidades*

Neste sector a catálise manifestar-se-á principalmente na utilização das pilhas de combustíveis e na eliminação

da poluição por remoção catalítica dos óxidos de azoto e resíduos sulfurosos dos fumos.

4.2.8 — *Indústria do papel*

As fibras celulósicas são susceptíveis de um tratamento catalítico com produtos químicos, que lhes conferem resistência muito superior à dos materiais de uso corrente.

A associação de polímeros naturais e artificiais por via catalítica permitirá também a obtenção de produtos inteiramente novos, que virão substituir alguns materiais de uso corrente.

4.2.9 — *Indústria aeroespacial*

A catálise pode desempenhar importantes funções neste sector. Dentre elas destaca-se a cura de plásticos utilizados na construção de veículos espaciais e a decomposição catalítica de combustíveis de elevado teor energético, tais como o peróxido de hidrogénio.



ACTUALIDADES

CENTENÁRIO DA CLASSIFICAÇÃO PERIÓDICA DE MENDELEEV

Parecem-nos actuais as homenagens prestadas à memória de Dmitri Ivanovitch Mendeleev (1834-1907) pela UNESCO e pela IUPAC, no centenário da sua descoberta da classificação periódica dos elementos químicos. Houve em Paris, no dia 17 de Março de 1969, um simpósio em que falaram o professor russo V. N. Kondratiev, presidente da IUPAC, o Prof. Sir R. S. Nyholm, nosso conhecido através duma bela



conferência pedagógica que realizou na nossa Sociedade, o Prof. G. Seaborg, prémio Nobel e director da Comissão de Energia Atómica dos EUA, e outros cientistas consagrados. Parece-nos mais do que justa esta homenagem a um pioneiro cuja obra, ainda hoje de grande valor pedagógico, tem sido deveras construtiva. Pela mesma razão, um dos elementos da série transurânica, o mendelévio, Mv , foi assim denominado recentemente em homenagem a este cientista.

Não merece a pena destacar, numa revista de Química, o critério, os méritos da classificação e as transformações que a respectiva *tábua* sofreu nos cem anos que passaram desde a sua primeira publicação, mas não deixa de ser interessante que este modelo dimensional da estrutura atómica tenha os seus precursores. Já em 1829, o químico alemão Dóberciner observara tríados como, por exemplo, enxofre (32,1), selénio (79,0) e telúrio (127,6), elementos semelhantes no seu comportamento químico com pesos atómicos separados por cerca do mesmo número de unidades (47),

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

NATO ADVANCED STUDY INSTITUTE

INTERNATIONAL SUMMER SCHOOL ON MASS SPECTROMETRY

To be held at the
UNIVERSITY OF LISBON, AUGUST 25th
— SEPTEMBER 6th

with co-operation of
University of Glasgow - Chemical Department
University of Lisbon - Chemical Laboratory of the Faculty of
Sciences

Comissão de Estudos de Energia Nuclear (I. A. C.) — Labora-
tório Calouste Gulbenkian de Espectrometria de Massa —
Lisbon

sponsored by
NATO Scientific Affairs Division, Brussels
Instituto de Alta Cultura, Lisbon
Fundação Calouste Gulbenkian, Lisbon

Scientific Committee:
President — Prof. Dr. Kurt Jacobsohn, Lisbon
Diretor — Dr. Rowland I. Reed, Glasgow
Secretary — Prof. Agreg. Dr. M. F. Laranjeira, Lisbon

Applications to be sent to:

Dr. R. I. Reed
Chemistry Department,
University of Glasgow,
Glasgow, W2
Scotland

or:
Prof. Agreg. Dr. M. F. Laranjeira
Laboratório Gulbenkian de Espectrometria de Massa,
Instituto Superior Técnico,
Lisbon — 1
Portugal

CURSO PARA PÓS-GRADUADOS EM HARWELL

VERÃO E OUTONO DE 1969

A Autoridade Britânica de Energia Atômica organiza em Harwell os seguintes cursos para pós-graduados, no período de 1 de Junho a 31 de Dezembro de 1969:

- 13 a 24 de Outubro*
— Commissioning use and maintenance of reactor instrumen-
tation
- 14 a 22 de Outubro*
— Introduction to reactor instrumentation and control
- 2 a 27 de Junho*
— Reactor safety
- 14 a 18 de Julho*
— Advanced optical microscopy
- 14 a 18 de Julho*
— Magnet design
- 20 a 24 de Outubro*
— Modern physical techniques in materials technology
- 29 de Setembro a 3 de Outubro*
— Pressurised equipment
- 15 a 26 de Setembro*
— Process instrumentation
- 14 a 18 de Julho*
— Pulse techniques for nuclear particle counting
- 9 a 13 de Junho*
— Two-phase heat transfer
- 6 a 31 de Outubro*
— Basic radiological protection
- 15 a 26 de Setembro*
— Introduction to radioisotopes
- 7 a 25 de Julho*
— Measurement of radioactivity
- 16 de Junho a 11 de Julho*
— Radioisotope methods in biochemistry
- 9 a 13 de Junho; 8 a 12 de Dezembro*
— Radiological protection
- 8 a 12 de Setembro*
— Use of radioisotopes in schools
- 7 a 9 de Outubro*
— Critical path methods
- 15 e 16 de Setembro*
— Introduction to production control by computer
- 9 e 10 de Setembro*
— Seminar on Harwell's multi-access computer system
- Informações: Post-Graduate Education Centre, Building 455,
Harwell, Didcot, Berks, Inglaterra.

REUNIÕES INTERNACIONAIS

SIMPÓSIO SOBRE CRISTALIZAÇÃO INDUSTRIAL*Londres, 15 e 16 de Abril de 1969*

Organizado pela Institution of Chemical Engineers, realizou-se em Londres, na Royal Society (6 Carlton House Terrace, S. W. 1), este Simpósio, de grande interesse para a indústria, pois nele foram tratados problemas fundamentais relacionados com a cristalização e as suas aplicações industriais.

Programa: Foi constituído pelas seguintes conferências:

- Crystallization as a unit operation in chemical engineering, por J. Nyvlt (Research Institute of Inorganic Chemistry, Checoslováquia).
- Crystallization studies in continuous flow stirred tank crystallizers — Part I: Crystal growth rates, por S. H. Bransom, D. E. Brown e G. P. Heeley (Department of Chemical Engineering, University of Manchester, Institute of Science and Technology).
- Crystallization studies in a continuous flow stirred tank crystallizer — Part II: Heterogeneous nucleation rates, por S. H. Bransom, D. E. Brown e G. P. Heeley (Department of Chemical Engineering, University of Manchester, Institute of Science and Technology).
- Crystallization from agitated ammonium perchlorate solutions: Some aspects of nucleation and growth, por R. P. Ayerst e M. I. Phillips (Ministry of Technology, Explosives Research and Development Establishment, Waltham Abbey, Essex).
- Rate controlling factors of ice crystal growth in a stirred crystallizer, por N. J. J. Huige e H. A. C. Thijssen (Chemical Engineering Department, Technical University, Eindhoven, Holanda).
- The effect of impeller speed on growth rates in a stirred vessel crystallizer, por S. H. Bransom, D. E. Brown e P. Watts (Department of Chemical Engineering, University of Manchester, Institute of Science and Technology).
- A rapid method for the measurement of crystal growth rates in a fluidised-bed crystallizer, por P. D. B. Bujac e J. W. Mullin (Department of Chemical Engineering, University College, Londres).
- On the ageing of precipitates (Ostwald-Ripening), por M. Kahlweit (Max-Planck-Institut für Physikalische Chemie, Göttingen, Alemanha).
- Problems of crystallization, por S. A. Laurich (Struthers Scientific & International Corporation, Warren, Pa., Estados Unidos da América).
- Continuous classifying circulating liquor crystallizer — A case study, por F. R. Lidster (A. B. M. Industrial Products Ltd., Woodley, Stockport, Cheshire).
- A study of the operation of a forced circulation evaporating crystallizer for ammonium perchlorate, por R. P. Ayerst e M. I. Phillips (Ministry of Technology, Explosives Research and Development Establishment, Waltham Abbey, Essex).
- Product size distributions and some related design features, por K. Palmer (Power-Gas Corporation, Stockton-on-Tees).
- Effects of reaction environment on the settling properties of ferrous hydroxide, por P. Simpson e M. Landau (Simcn Engineering Ltd., Research Division, Cheadle Heath, Stockport).
- Growth rate of sucrose crystals related to krypton surface area of seeds, por M. C. Bennett e Y. L. Fentiman (Tate and Lyle Ltd., Research Laboratory, Ravensbourne, Keston, Kent).
- On the crystallization of paraffins from hydrocarbon solution, por R. C. Palmer e J. Batchelor (The British Petroleum Co. Ltd., B. P. Research Centre, Sunbury-on-Thames, Middlesex).
- Crystallization of potash, por R. C. Bennett e J. Houghton (Chemical Plant Division, Wellman Incandescent Furnace Co. Ltd., Warley, Worcestershire).

Secretaria e Informações: The Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London, S. W. 1, Inglaterra.

CONFERÊNCIAS PRO AQUA — «L'eau et l'air dans l'industrie»*Feira Suíça de Amostras, Basileia, Suíça, 28 a 31 de Maio de 1969*

Foram várias as conferências integradas na 4.^a Exposição Internacional PRO AQUA 69, que teve a contribuição de entidades de vários países que trataram das realizações correspondentes na indústria alimentar dos Países Baixos, da tanoaria em Itália, da química na Alemanha, do papel na Suécia, da celulose na Polónia, do ferro e aço na Checoslováquia e do trabalho de metais na Inglaterra. Efectuaram-se excursões e visitas a várias instalações de interesse.

Os principais temas tratados foram:

- A) Depuração de águas e utilização da água em circuito fechado;
- B) Depuração do ar na indústria;
- C) Distribuição de água e eliminação de águas utilizadas.

Secretaria: PRO AQUA 69

Case Postale, CH-4000, Bâle 21, Suíça

2.º SIMPÓSIO EUROPEU SOBRE «O EMPREGO DOS CALCULADORES ELECTRÓNICOS NO PROJECTO FABRIL»

Paris, 2 e 3 de Junho de 1969

Este Simpósio é preparado e realizado pela Sociedade de Química Industrial, em colaboração e sob a direcção científica do Grupo de Trabalho Europeu «Cálculos de Rotina — Emprego dos Calculadores Electrónicos em Engenharia Química», da Federação Europeia da Engenharia Química.

Secretaria: SCI, 80, Route de St.-Cloud, F-92 Rueil-Malmaison, França.

CONGRESSO INTERNACIONAL DO GRUPO INTERNACIONAL DE INVESTIGAÇÃO SOBRE ELIMINAÇÃO DE RESÍDUOS (GIROM)

Feira Suíça de Amostras, Basileia, Suíça, 2 a 5 de Junho de 1969

Este Congresso, incluído nas actividades da 4.ª Exposição Internacional PRO AQUA 69, dedicou-se ao assunto em referência.

Secretaria: PRO AQUA 69 — Case Postale, CH-4000, Bâle 21, Suíça.

COLOR 69

A Internacional Colo(u)r Association (AIC), o Swedish Colour Group e a Royal Swedish Academy of Engineering Sciences (IVA) organizaram em Estocolmo, de 9 a 13 de Junho de 1969, o I Congresso da AIC e, simultaneamente, uma exposição científica e comercial. Toda a correspondência deverá ser dirigida a:

Color 69, Fack, S-104 50, Stockholm 80, Suécia.

DECHEMA-JAHRESTAGUNG 1969

Francfort, 26 e 27 de Junho de 1969

Esta manifestação é a 88.ª promovida pela Federação Europeia de Engenharia Química e será realizada em língua alemã.

Secretaria: Dechema, D-6 Frankfurt (M) 97, Postfach 97 01 46, Alemanha.

CURSO DE VERÃO SOBRE MÉTODOS NUCLEARES PARA ANÁLISE DE ELEMENTOS VESTIGIÁRIOS

Harwell, 30 de Julho de 1969

Patrocinado e organizado pelo Royal Institute of Chemistry, este Curso destina-se especialmente a cientistas que trabalhem

em campos relacionados com metais não ferrosos, refractários, vidro, materiais electrónicos, plásticos, borracha, etc., para dar conhecimento da utilização das várias técnicas nucleares para análise de elementos vestigiários e estudo da composição de superfícies e localização de elementos, incluindo análise de activação térmica e rápida de neutrões, auto-radiografia, análise de diluição isotópica e espectrométrica de massa e utilização associada aos computadores.

Haverá também sessões laboratoriais relacionadas com a matéria.

Programa: Efectuar-se-ão nove lições por membros do Atomic Energy Research Establishment, subordinadas aos seguintes temas:

— Introduction to activation analysis, pelo Dr. D. Gibbons;

— Thermal neutron activation analysis, pelo Dr. D. Gibbons;

— Fast neutron activation analysis, pelo Dr. T. B. Pierce;
Mass spectrometric isotopic dilution analysis, pelo Dr. R. K. Webster;

— Charged particle activation analysis, pelo Dr. T. B. Pierce;

— Gamma activation analysis, pelo Dr. J. Hislop;

— Autoradiography, pelo Dr. G. T. Rogers;

— Use of computers in analysis, pelo Dr. R. K. Webster;

— Co-ordinating lecture, pelo Dr. A. A. Smales.

Língua usada: Inglês.

Custo da inscrição, incluindo pequeno-almoço, almoço, chá e transporte: Membros £ 45; Não-membros £ 65.

Secretaria e Informações: Education Officer, The Royal Institute of Chemistry, 30 Russell Square, London W. C. 1., Inglaterra.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON CHEMICAL EFFECTS OF NUCLEAR TRANSFORMATIONS

Cambridge, 1 a 3 de Junho de 1969

Este Simpósio, patrocinado pela The Chemical Society, será o quinto da série Hot Atom Chemistry Symposia e realizar-se-á no Departamento de Química da Universidade de Cambridge. As sessões serão limitadas aos seguintes temas fundamentais:

1. Hot atom studies of tritium, carbon and the halogens (Professor R. Wolfgang, Universidade de Colorado, Estados Unidos da América);

2. Effects of the (n, γ) reaction in organic systems (Professor J. E. Willard, Universidade de Wisconsin, Estados Unidos da América);

3. Effects of the (n, γ) reaction in inorganic systems (Dr. A. G. Maddock, Universidade de Cambridge, Inglaterra);

4. Post irradiation effects (Dr. T. Andersen, da Universidade de Aarhus, Dinamarca);
5. Effects of beta-decay and other transformations (Dr. B. G. Dzantiev, da Academia das Ciências de Moscovo, Rússia);
6. Mössbauer Studies (Professor J. P. Adloff, do C. N. R. S., Estrasburgo, França).

Quaisquer esclarecimentos sobre este Simpósio podem ser pedidos a:

Dr. John F. Gibson, The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London, W1V OBN, Inglaterra.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ISOTOPE EFFECTS

York, 8 a 10 de Julho de 1969

Este Simpósio será organizado pela Chemical Society e dedicado à cinética química e equilíbrio orgânico e inorgânico, esperando-se que os trabalhos apresentados, sendo os efeitos dos isótopos como tema comum, tenham grande interesse.

Pode ser aceite um pequeno número de trabalhos para inclusão no programa, que serão seleccionados pelo seu interesse e valor.

Para mais informações dirigir-se a:

Dr. John F. Gibson, The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London, W1V OBN, Inglaterra.

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE ESPECTROSCOPIA POR ABSORÇÃO ATÓMICA

Sheffield, 14 a 18 de Julho de 1969.

Esta Conferência será organizada pelo Atomic Absorption Spectroscopy Group, da Society for Analytical Chemistry, e o Spectroscopy Group, do Institute of Physics. e patrocinada pela I.U.P.A.C.

Serão tratados todos os aspectos da absorção atómica e espectroscopia da fluorescência atómica, sendo as conferências subordinadas aos seguintes temas:

1. Estudos teóricos e de base;
2. Desenvolvimento de aparelhagem, incluindo automação, métodos de atomização, fontes de luz e equipamento para espectrometria;
3. Novos métodos e aplicações práticas analíticas.

Serão realizadas sessões plenárias pelos seguintes eminentes especialistas:

Dr. A. Walsh, C. S. I. R. O., Austrália;
Prof. V. A. Fassel, Iowa State College, Estados Unidos da América;

Prof. J. D. Winefordner, Universidade de Florida, Estados Unidos da América;
Prof. C. T. A. Alkemade, Universidade de Utrecht, Holanda;
Prof. T. S. West, Imperial College, Londres;
Prof. B. V. L'Vov, Academia das Ciências, Leningrad, ou
Dr. B. Moldan, Geological Institute, Praga.

Espera-se, ainda, que façam parte desta Conferência os seguintes investigadores:

M. D. Amos, L. R. P. Butler, H. Laurent, R. Mavrodineanu, J. Ramirez-Munos, J. Robinson, G. Rossi, W. Slavin.

Informações mais pormenorizadas sobre esta Conferência podem ser pedidas a: A. A. S. Conference Secretary, Society for Analytical Chemistry, 9-10, Savile Row, London W. 1., Inglaterra.

INTERNATIONAL CONFERENCE ON ION EXCHANGE IN THE PROCESS INDUSTRIES

Londres, 15 a 18 de Julho de 1969

Esta Conferência será patrocinada e organizada pela Society of Chemical Industry e subordinar-se-á aos seguintes temas:

- Preparation and properties of organic resins;
- Developments in the design of ion exchange plant;
- Developments in the design of ion exchange processes;
- Sugar processing;
- Radiochemical separations and radioactive waste treatment;
- Discussions in selected topics;
- Developments in inorganic exchangers;
- Water and effluent treatment.

Secretaria e informações: The General Secretary, Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London S. W. 1., Inglaterra.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

Birmingham, 15 a 19 de Julho de 1969

Este Simpósio é organizado pela Chemical Society e dedicar-se-á aos principais campos de interesse referentes ao assunto.

Quaisquer informações podem ser pedidas a:

Dr. John F. Gibson
The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London, W1V OBN, Inglaterra.

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE
ION EXCHANGE IN THE PROCESS INDUSTRIES

Uma conferência internacional sobre este assunto deverá ter lugar em Londres, de 16 a 18 de Julho de 1969.

Podem pedir-se informações a:

International Union of Pure and Applied Chemistry, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, Inglaterra.

SIMPÓSIO SOBRE A DETERMINAÇÃO
DE ÁREAS DE SUPERFÍCIES

Vai realizar-se este simpósio em Bristol (Inglaterra), de 16 a 18 de Julho de 1969.

Podem pedir-se informações a:

International Union of Pure and Applied Chemistry, 2-3 Pound Way, Cowley Centre, Oxford, Inglaterra.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON ANALYTICAL
CHEMISTRY

Birmingham, 21 a 25 de Julho de 1969

Foi anunciada a organização deste Simpósio pela Society for Analytical Chemistry, sob o patrocínio da IUPAC, esperando-se que se realize com o mesmo êxito dos anteriores, efectuados em Birmingham.

O programa consistirá de:

- a) Contribuições de trabalhos científicos originais;
- b) Revista dos mais recentes avanços em campos seleccionados da química analítica;
- c) Exposição de novos equipamentos científicos.

Serão efectuadas as seguintes conferências plenárias:

- Prof. I. P. Alimarin (Moscou): The analytical chemistry of mixed ligand complexes;
- Prof. F. Feigl (Rio de Janeiro): Spot tests in inorganic and organic analysis;
- Prof. W. Kemula (Varsóvia): Applications of stripping processes in voltammetry;
- Prof. H. Malissa (Viena): The present status of electron-probe microanalysis;
- Dr. W. Schoniger (Basileia): The present status of organic microanalysis;
- Prof. P. W. West (Baton Rouge): Analytical methods for the study of air pollution;
- Prof. C. L. Wilson (Belfast): Forensic Science and the Analyst

O programa científico abrangerá a maior parte dos campos da química analítica, com conferências por mais de 70 reconhecidas autoridades no assunto, cujos temas incluirão os vários tipos da espectrofotometria e espectrografia, processos de extracção, aplicações de reagentes orgânicos em análise inorgânica, cromatografia em camada fina, cromatografia gasosa de quelatos metálicos, reacções catalíticas, análise electroquímica, incluindo eléctrodos específicos iónicos e polarografia, análise por activação e análise orgânica.

Para mais informações dirigir-se a:

D. M. Peake, B. Sc., A. R. I. C., 61 Lodge Road, Walsall, Staffordshire, Inglaterra.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL
SYNTHETIC METHODS AND REARRANGEMENTS
IN ALICYCLIC CHEMISTRY»

Oxford, 22 a 24 de Julho de 1969

Este Simpósio é organizado pela The Chemical Society e dedicar-se-á aos métodos sintéticos e reagrupamentos no campo da química alicíclica, com excepção da explicação estrutural dos produtos naturais.

Poderão ser aceites alguns trabalhos para apresentação no Simpósio, devendo os interessados enviar para apreciação, até 31 de Dezembro de 1968, o respectivo título e um resumo dos mesmos.

Para mais informações, consultar:

Dr. John F. Gibson, The Scientific Affairs Officer, The Chemical Society, Burlington House, London, W1V 0BN, Inglaterra.

FOURTH INTERNATIONAL CONFERENCE
ON ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

Universidade de Bristol

Esta Conferência realizar-se-á em Bristol, de 27 de Julho a 1 de Agosto de 1969, sob os auspícios da Chemical Society of London e da IUPAC.

Prevê-se a realização de simpósios englobados no esquema da Conferência, a fim de permitirem mais completa discussão de certos assuntos.

Solicitam-se sugestões para temas dos simpósios, assim como a apresentação de trabalhos sobre o assunto da Conferência.

Informações mais pormenorizadas podem ser dadas pelo Dr. E. W. Abel, School of Chemistry, The University, Bristol, 8, Inglaterra.

CURSO INTERNACIONAL DE VERÃO SOBRE QUÍMICA QUÂNTICA, FÍSICA DO ESTADO SÓLIDO E BIOLOGIA QUÂNTICA

Uppsala (Suécia) e Beitostoelen (Noruega), 27 de Julho a 31 de Agosto de 1969

Este Curso, que será constituído por 200 conferências, é dedicado à estrutura matemática da moderna química quântica como princípio basilar da física e química, num nível essencialmente axiomático, com frequente ênfase nos seus aspectos filosóficos e analisando os limites dos conhecimentos actuais e as suas vantagens e desvantagens quanto a seguras descrições ou previsões.

Em resumo, o Curso destina-se a conceder uma melhor compreensão dos métodos computacionais modernos, de forma a que os participantes aprofundem a estrutura concepcional da teoria quântica da matéria e suas aplicações aos problemas físicos e químicos, estando subordinado, de modo geral, aos seguintes temas:

- Introductory quantum mechanics.
- Fundamental quantum mechanics.
- Expansion methods in quantum mechanics.
- Group theory and quantum mechanics.
- Quantum theory of many-electron systems.
- Angular momenta.
- Spin degeneracy problem.
- Conjugated systems.
- Time-dependent quantum theory.
- Time-independent quantum theory.
- Correlation problem in many-electron theory.
- Green-functions technique.
- Advancer group theory.
- Relativistic quantum mechanics.
- Cohesive properties of solids.
- Computational methods of quantum chemistry.
- Quantum biology.

Todas as informações referentes a este Curso podem ser pedidas a:

The Director, Summer Institute, Quantum Chemistry Group, Box 518, 751 20 Uppsala 1, Suécia.

INTERNATIONAL SYMPOSIUM ON MACROMOLECULAR CHEMISTRY

Budapeste, 25 a 30 de Agosto de 1969

Este Simpósio será dedicado à cinética e mecanismo das polirreacções e é organizado pela Secção de Química da Academia das Ciências Húngara, sob os auspícios da IUPAC. Os assuntos a tratar serão agrupados como segue:

- 1 — Polyaddition and polycondensation;
- 2 — Cationic polymerization;
- 3 — Anionic polymerization;
- 4 — Ionic coordination polymerization;

- 5 — Radical polymerization;
- 6 — Radiation and photochemical polymerization;
- 7 — Polymerization in heterogeneous systems;
- 8 — Polymerization and polycondensation in the solid phase;
- 9 — Grafting and cross-linking;
- 10 — Polymer-analogous reactions;
- 11 — Depolymerization, degradation and stabilization of polymers.

Estão previstas, igualmente, várias sessões plenárias com oradores convidados, cujas conferências serão publicadas na revista *Pure and Applied Chemistry*.

Para mais informações dirigir-se a: Secretariat of the Symposium on Macromolecular Chemistry, Budapest II., Pusztaszeri út 59-67, Hungria.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL DE ANÁLISE CONFORMACIONAL

Bruxelas, 8 a 12 de Setembro de 1969

Este Simpósio tem interesse para investigadores familiarizados com os seguintes domínios científicos:

- Química orgânica;
- Química-física orgânica;
- Farmácia;
- Bioquímica.

Serão patrocinadores do Simpósio a Sociedade de Química Belga, a Federação das Indústrias Químicas da Bélgica e a Universidade Livre de Bruxelas.

Quaisquer esclarecimentos sobre este Simpósio podem ser pedidos ao secretário-geral da IUPAC:

Dr. Rudolf Morf,
Postbox 165, CH-8058 Zurich-Airport, Suíça

CURSO DE VERÃO SOBRE ESPECTROMETRIA VIBRACIONAL ORGÂNICA

Royal Holloway College, 8 a 12 de Setembro de 1969

Patrocinado e organizado pelo Royal Institute of Chemistry.

Este Curso seguirá os padrões dos cursos anteriores, com ênfase especial em relação a sessões com pequenos grupos e experiências práticas, e incluirá um certo número de aplicações de espectroscopia com infravermelhos e Raman aos sistemas orgânicos, não incluídos nos cursos de 1966.

Programa das lições:

- Conferências introdutória sobre «Vibrational spectroscopy in organic analysis», pelo Professor Sir Harold Thompson, CBE, FRS, da Universidade de Oxford.

- Discussão sobre «Interpretation of spectra» e «Hydrogen bonding», pelo Professor E. R. Lippincott, da Universidade de Maryland.
 - «Olefins, alkynes and aromatics» e «Carbonyl compounds», pelo Dr. L. J. Bellamy, do Ministério de Tecnologia, ERDE.
 - «Aspects of Raman spectroscopy in relation to organic vibrational spectroscopy», pelo Professor D. A. Long, da Universidade de Bradford.
 - «Effect of medium on infra-red-spectra», pelo Dr. R. L. Williams, do Metropolitan Police Forensic Laboratories.
 - «CH modes», pelo Professor W. J. Orville-Thomas, da Universidade de Salford.
 - «Some general experimental considerations» e «Vibrational spectra of polymeric materials», pelo Dr. H. A. Willis, do I. C. I. Plastics Division.
 - «Interferometry and low frequency spectroscopy», pelo Dr. G. Chantry, do National Physical Laboratory.
- Serão orientadores e demonstradores do curso as seguintes entidades:

- Dr. H. Hallam, da University College, Swansea (encarregado das sessões laboratoriais).
- Dr. P. N. Gates, do Royal Holloway College.
- Dr. W. O. George, do Kingston College of Technology.
- Dr. P. J. Hendra, da Universidade de Southampton.
- Professor K. J. Morgan, da Universidade de Lancaster.
- Dr. R. L. Williams, do Metropolitan Police Forensic Laboratories.
- Dr. D. Steele, do Royal Holloway College.

Director do Curso: Dr. D. Steele, do Royal Holloway College.
 Presidente da Comissão dos Cursos de Verão: Dr. C. W. Herd, B., Sc. FRIC.
 Secretário: Dr. A. L. Buley, B., A. ARIC.
 Secretaria e informações: Education Officer of the Royal Institute of Chemistry, 30 Russell Square, London W. C. 1, Inglaterra.

38.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Istambul, 8 a 12 de Setembro de 1969

Organizado pela Sociedade de Química Industrial e Sociedade de Química Turca, por ocasião do cinquantenário desta última. Este Congresso terá como tema «A Química ao serviço dos países em desenvolvimento» e estudará as possibilidades que a Química e as suas técnicas trazem ao crescimento económico e industrial dos países desejando usufruir em maior escala dos benefícios da civilização.

O programa será distribuído pelas seguintes secções:

- 1 — Organização da investigação e investigação operacional;
- 2 — Engenharia química;
- 3 — Medidas, *contrôle* e automatização;
- 4 — Corrosão e protecção;

- 5 — Água — ar — luta contra a poluição;
- 6 — Lubrificação e lubrificantes;
- 7 — Química analítica;
- 8 — Combustíveis e derivados;
- 9 — Petroquímica e carboquímica;
- 10 — Metalurgia (ferrosa e não-ferrosa);
- 11 — Ciências nucleares;
- 12 — Indústrias químicas pesadas e diversas;
- 13 — Indústria de silicatos (vidro, cerâmica, cimento, refractários);
- 14 — Indústrias químicas orgânicas diversas;
- 15 — Tensio-activos, perfumaria e cosmetologia;
- 16 — Matérias plásticas e elastómeros;
- 17 — Têxteis e couros;
- 18 — Celulose e papel;
- 19 — Pinturas — vernizes e tintas de impressão;
- 20 — Glúcidos;
- 21 — Produtos farmacêuticos;
- 22 — Agroquímica;
- 23 — Indústrias de fermentação;
- 24 — Indústrias alimentares diversas;
- 25 — Pólvoras e explosivos;
- 26 — Organização industrial e económica;
- 27 — Temas livres.

Línguas usadas: Francês e Inglês.

Secretaria e informações: 38th International Congress of Industrial Chemistry, Halaskargazi Caddesi n.º 53 Kat 8, Istambul, Turquia.

SIMPÓSIO INTERNACIONAL SOBRE DESTILAÇÃO — 1969

Este Simpósio, organizado pela Institution of Chemical Engineers em coordenação com o Grupo de Trabalho sobre «Destilação» da Federação Europeia de Engenharia Química, realizar-se-á em Brighton, Inglaterra, de 8 a 10 de Setembro de 1969.

Em princípio, o tema do Simpósio dividir-se-á em quatro assumtos, como segem:

Organizador

1. Transport phenomena — Dr. H. Sawistowski, B. Sc., D. I. C., C. Eng., M. I. Chem. E., Department of Chemical Engineering and Chemical Technology, Imperial College of Science & Technology, Prince Consort Road, London, S. W. 1.
2. Vapour-liquid equilibria — Professor S. R. M. Ellis, M. Sc., Ph. D., F. R. I. C., C. Eng., M. I. Chem. E., Department of Chemical Engineering, The University, Birmingham 15.
3. Design and performance of distillation columns — Dr. J. E. Ellis, B. Sc., D. I. C., A. C. G. I., C. Eng., A. M. I. Chem. E., BP Chemicals (U. K.) Ltd., Great Burgh, Yew Tree Bottom Road, Epsom, Surrey.
4. Automation — Dr. W. Smith, B. Sc., A. C. G. I., D. I. C., C. Eng., M. I. Chem. E., Ministry of Technology, Warren Spring Laboratory, Gunnels Wood Road, Stevenage, Herts.

Acceptam-se sugestões para as várias conferências a realizar, que devem ser dirigidas directamente ao organizador respectivo ou ao

Institution of Chemical Engineers
16 Belgrave Square, London, S. W. 1., Inglaterra

III CONGRESSO CHISA

Mariánské Lázně (Checoslováquia), 15 a 20 de Setembro de 1969

Este Congresso será dedicado à engenharia química, equipamento químico e automação e é organizado pela Associação Química Checoslovaca, Associação Científica e Técnica Checoslovaca, correspondendo ao 90.º acontecimento da Federação Europeia de Engenharia Química.

O III Congresso CHISA segue a tradição dos dois anteriores de 1962, em Brno, e 1965, em Mariánské Lázně, e conferências internacionais desde 1954. Será, pela primeira vez, incluído nas actividades da Federação Europeia da Engenharia Química.

O programa constará das seguintes secções:

- Engenharia da reacção química;
- Operações difusoras;
- Permutação de calor;
- Processos e operações hidrodinâmicas;
- Projecto e construção do equipamento químico;
- *Contrôle* do processo e automação.

Algumas das conferências mais importantes serão proferidas em sessões plenárias.

Estão previstas visitas a instalações de interesse, assim como à Feira Internacional em Brno, onde se apresenta um extensivo sector dedicado a equipamento químico.

Todas as informações podem ser pedidas a:

III Congress CHISA, P. O. Box 857, Praha 1, Checoslováquia.

EXPOSIÇÃO DE PLÁSTICOS E AFINS

Madrid, Outubro de 1969

Patrocinada e organizada pelo Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato de Investigación Científica y Técnica «Juan de la Cierva», será a 4.ª Exposição desta série realizada em Espanha e destina-se a dotar a indústria espanhola de plásticos com um meio de apresentação das suas possibilidades e evolução.

Ao mesmo tempo serão organizadas Jornadas Técnicas sobre o assunto.

Informações: Instituto de Plásticos y Caucho del Patronato de Investigación Científica y Técnica «Juan de la Cierva», c/ Juan de la Cierva, 3. Madrid 6, Espanha.

NUCLEX 69 — 2.ª FEIRA INTERNACIONAL E REUNIÕES TÉCNICAS DA INDÚSTRIA NUCLEAR

Basileia, 6 a 11 de Outubro de 1969

Conforme fora anunciado durante a NUCLEX 66, está em preparação, sob a denominação NUCLEX 69, a 2.ª Feira Internacional e Reuniões Técnicas da Indústria Nuclear, a realizar de 6 a 11 de Outubro de 1969, na Foire Suisse d'Echantillons, em Basileia.

A) Feira Nuclear NUCLEX 69

Tendo em consideração a crescente importância da indústria dos componentes nucleares, esta Feira apresentará uma exposição completa de componentes nucleares, onde as indústrias interessadas estarão largamente representadas.

A NUCLEX 69 fornecerá, também, um panorama actual do estado de desenvolvimento e das perspectivas dos sistemas de reactores avançados.

Dar-se-á especial atenção às aplicações nucleares (dessalinização da água do mar, equipamento para o uso dos radioisótopos, etc.).

Completará a Feira uma larga representação de equipamento de pesquisa nuclear.

B) Reuniões Técnicas NUCLEX 69

Em oito sessões serão apresentadas cerca de 50 comunicações, por eminentes especialistas, de constituintes de produção da energia eléctrica e indústrias nucleares.

Programa:

- 1.ª sessão — Experiência na fabricação, construção e funcionamento de centrais comerciais de energia atómica.
- 2.ª sessão — Plutónio — combustível de alternativa para reactores de energia térmica.
- 3.ª sessão — Reactores conversores avançados — suas perspectivas entre os sistemas existentes e os rápidos.
- 4.ª sessão — Reactores rápidos — perspectivas económicas e técnicas dos diferentes refrigerantes para os reactores rápidos.
- 5.ª sessão — Segurança dos reactores — aspectos industriais e operacionais.
- 6.ª sessão — Perspectivas da automação no *contrôle* das centrais nucleares.
- 7.ª sessão — O uso de radioisótopos para baterias térmicas e eléctricas.
- 8.ª sessão — O uso de radioisótopos e aceleradores para fins de esterilização.

C) *Forum Industrial NUCLEX 69*

Os expositores apresentarão as características dos seus produtos, sob o ponto de vista técnico, em colóquios especiais.

Quaisquer informações sobre esta Feira podem ser pedidas a: Secrétariat NUCLEX 69 — CH-4000, Bâle 21, Suíça.

SURFACE 69

19 a 25 de Novembro de 1969

Foi agora confirmada a data acima indicada para a realização desta exposição, em Basileia, sobre tratamentos de superfícies.

Serão apresentados equipamentos e materiais para tratamento de superfície abrangendo os seguintes campos: pré e pós-tratamento mecânico e químico, processos a quente com zinco, chumbo, estanho e esmaltes, metalização, processos por revestimento e vaporização, aplicação de tintas e vernizes, assim como todos os tipos de equipamento para uso em laboratórios e fábricas.

Simultaneamente com a exposição, terá lugar um congresso sobre o mesmo assunto.

INDUSTRIAL CARBONS AND GRAPHITE

Third Conference

Londres, 1970

Esta Conferência será patrocinada e organizada pela Society of Chemical Industry de 14 a 16 de Abril de 1970, tendo sido já anunciados os seguintes temas para as conferências:

- Surface chemistry, properties, and reactivity
- Solid state chemistry } including intercalation compounds
- Solid state physics } }
- Texture and crystal structure of carbone, graphite and related materials
- Fibres and glassy carbons
- Carbon as a material in mechanical and chemical engineering
- Carbon and graphite composites including elastomers
- Electrical behaviour and applications
- Developments in production technology
- Nuclear power application and radiation damage studies

A entidade organizadora convida todos os interessados a apresentarem trabalhos relacionados com estes temas.

Secretaria e informações: The Secretary, Third Conference on Industrial Carbons and Graphite, Society of Chemical Industry, 14 Belgrave Square, London, S. W. 1, Inglaterra.

VI SIMPÓSIO SOBRE QUÍMICA DOS PRODUTOS NATURAIS

Riga, princípios de Julho de 1970

Espera-se que este Simpósio se revista de muito interesse, estando já prevista a apresentação de 200 a 300 contribuições escritas e convidadas as seguintes individualidades:

- Prof. D. H. R. BARTON, Inglaterra.
- Prof. C. DJERASSI, E. U. A.
- Prof. H. B. KHORANA, E. U. A.
- Prof. D. E. KOSHLAND, E. U. A.
- Prof. E. LEDERER, França.
- Prof. K. NAKANISHI, Japão.
- Prof. V. PRELOG, Suíça.
- Prof. F. SORN, Checoslováquia.
- Prof. L. L. M. VAN DEENEN, Holanda.

Quaisquer informações sobre este Simpósio podem ser pedidas ao secretário-geral da IUPAC:

Dr. Rudolf Morf,
Postbox 165, CH-8058 Zurich, Airport, Suíça.

IV CONGRESSO INTERNACIONAL DE TRANSMISSÃO DE CALOR

Este Congresso terá lugar no Centro de Congressos de Versailles, de 31 de Agosto a 5 de Setembro de 1970, e está a ser organizado sob os auspícios da Société Française des Thermiciens, do Verfahrenstechnische Gesellschaft no VDI e da DECHEMA.

Serão estudados os seguintes temas:

- Thermal radiation
- Conduction
- Forced convection
- Natural convection
- Boiling and condensation
- Combined heat transfer (evaporation, granular beds, fluidized beds)
- Heat transfer in rheological systems
- Heat exchangers (vibrations, extended surfaces, etc.)
- Measuring techniques

Informações mais pormenorizadas podem ser pedidas a:

Professor E. A. Brun, Société Française des Thermiciens, 28, rue de la Source, 75-Paris (16ème), França

e
Professor U. Grigull, Technische Hochschule München, 8 München 2, Arcisstrasse 21, Alemanha

PUBLICAÇÕES

THE STABILITY OF SPIRAL FLOW
BETWEEN ROTATING CYLINDERS

Por T. H. HUGHES (Argonne National Laboratory) e
W. H. REID (The University of Chicago)

Foi publicado em Maio de 1968, nas *Philosophical Transactions of the Royal Society*, series A, vol. 263, A-1135, uma comunicação com este título, em que se discute o efeito de um gradiente de pressão axial na estabilidade do escoamento viscoso entre cilindros em rotação.

O custo desta publicação é de 18s. 6d. e mais 1s. para despesas de correio e embalagem e pode ser pedida a:

The Royal Society,
6 Carlton House Terrace, London S. W. 1, Inglaterra.

TÉCNICAS DE BAIXAS TEMPERATURAS

Foi publicado o volume 58 das monografias DECHEMA, que tem 232 páginas em formato A5, com 122 figuras e numerosas tabelas.

Neste volume estão incluídas 18 conferências sobre o assunto, efectuadas na Reunião Europeia de Artes Químicas, realizada durante a ACHEMA 1967, que apresentam um panorama dos mais recentes desenvolvimentos na produção de temperaturas baixas e muito baixas.

À excepção de uma das conferências, que é em língua inglesa, todas as outras são em alemão, havendo ainda resumos em alemão, inglês e francês.

O preço deste volume é de DM 29,40 para membros da DECHEMA e DM 36,75 para os não membros.

Pode-se adquirir este livro na:

Verlag Chemie, GmbH, Weinheim/Bergstrasse,
República Federal Alemã.

DISCUSSION ON POLYPEPTIDE HORMONES

Foi agora publicado o relatório desta reunião, organizada pela Royal Society, podendo ser adquirido directamente àquela associação científica ou através de uma livraria especializada, por £1.15s. (U.S. \$4.55) mais 1s. 6d. (20 cents) para despesas de correio e embalagem.

Relatórios da

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA
E APLICADA

Os editores da IUPAC (Butterworth & Co. Ltd., 88 Kingsway, London W. C. 2), publicaram os seguintes relatórios e outras publicações, aos preços indicados:

<i>The Assay of Vitamin A Oils</i>	3s.
<i>Commission for the Determination of the Trace Elements in Food</i>	2s. 6d.
<i>Determination of Copper Content of Foodstuffs</i>	3s.
<i>Determination of Lead & Mercury Content in Foodstuffs</i>	3s. 6d.
<i>Education and Training in the Paint Industry</i>	6s.
<i>The Effect of Examinations in Determining the Chemistry Curriculum up to the Level of University Entrance</i>	5s.
<i>Information Bulletin</i> , Nos. 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14b, 15, 16, 17, 18, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 26, 28. cada	5s.
<i>Methods for the Determination of Toxic Substances in Air (1959)</i>	
With Supplement (1962)	35s.
Supplement (1962) only	5s.
<i>Preparation of Anhydrous Ethylenediamine</i>	3s.
<i>Purification of Acetonitrile & Tests for Impurities</i>	3s.
<i>Recommendations on Nomenclature and Presentation of Data in Gas Chromatography</i>	3s.
<i>Recommended Methods for the Analysis of Drying Oils (1966)</i>	10s.
<i>Recommended Text Substances for the Microdetermination of Various Elements & Functional Groups in Organic Compounds</i>	cada 2s. 6d.
<i>Report from the Commission on Characterization and Evaluation of Dried Yeast: Survey of Work during the Years 1957-1962</i>	3s. 6d.
<i>Report of the Commission on Atomic Weights (1961)</i>	10s.
<i>Report on Nomenclature dealing with Steric Regularity in High Polymers</i>	5s.
<i>Resolution on Publication of Calorimetric and Thermodynamic Data</i>	2s. 6d.
<i>Standard Methods of the Oils & Fats Division 5th Edn. (1964)</i>	
With Supplement (1966)	57s. 6d.
Supplement (1966) only.	7s. 6d.
<i>Values of the Fundamental Constants for Chemistry (Rossini Report)</i>	3s.
<i>Vitamin A Potency of Beta-Carotene</i>	6s.
<i>Vitamin D Bioassay of Oils and Concentrates.</i>	6s.
<i>World Wide Survey of Fermentation Industries 1963</i>	3s.

