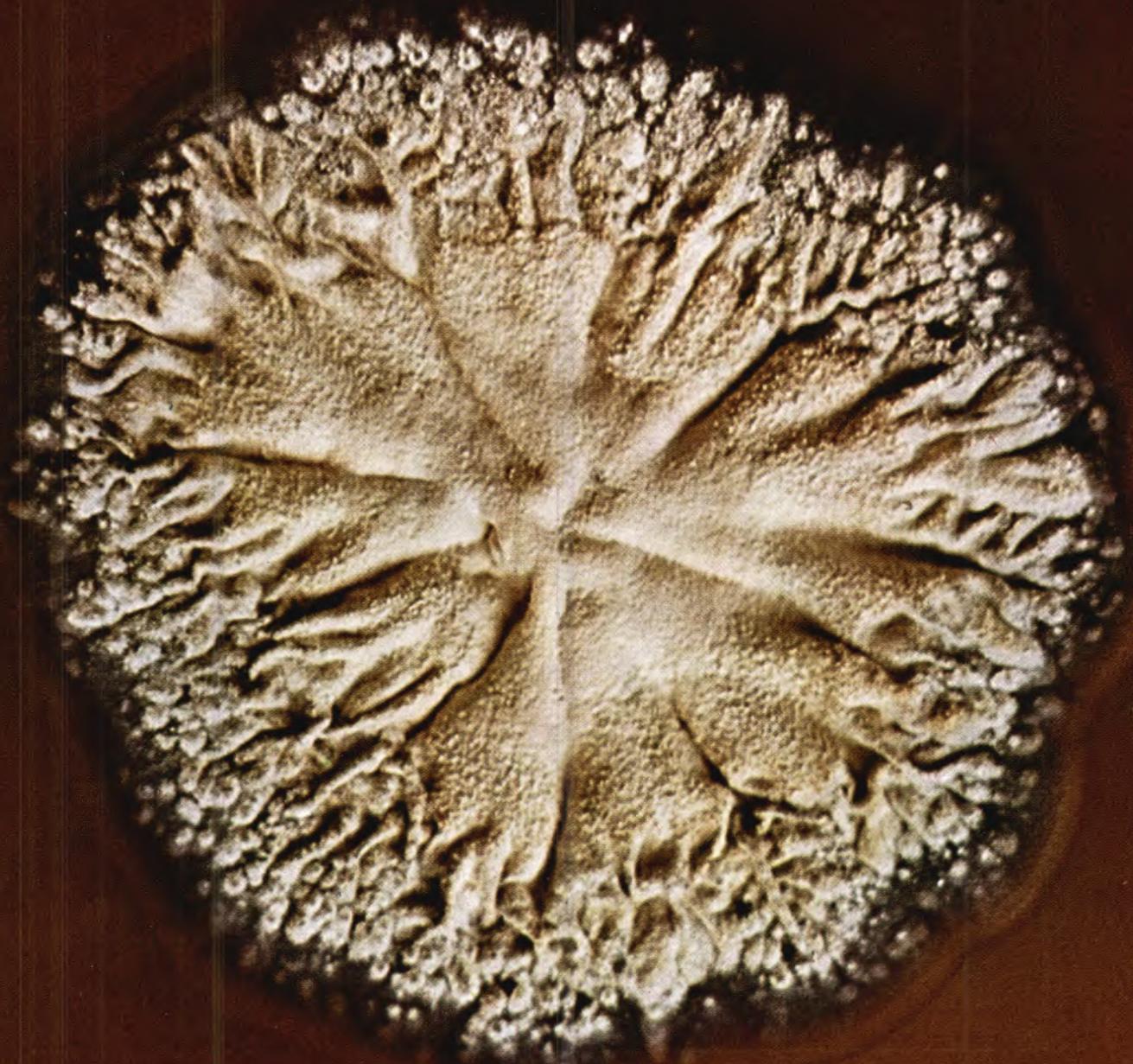




REVISTA PORTUGUESA DE

QUÍMICA

Rev. Port. Quím.,
Vol. 12, N.º 2,
pp. 65 - 128
Lisboa — 1970



Capa: *Streptomyces sp.*
Fotografia
gentilmente cedida
pela
CIPAN
Companhia Industrial Produtora de Antibióticos,
SARL

índice

J. A. DA SILVA CAVALheiro
V. P. CRESPO

65 ESTUDO DO COMPOSTO
COBRE(II)-2-MERCAPTOBENZOTIAZOL

M. A. ALMOSTER FERREIRA
M. E. FRONTEIRA E SILVA

70 IONIZAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO CS₂
POR IMPACTO ELECTRÓNICO

P. BRITO CORREIA
M. H. SÁ DA BANDEIRA
H. M. NOVAIS

77 ESTUDO CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO
DE METACRILATO DE METILO
NA FASE GASOSA SOBRE POLI-ETILENO IRRADIADO

J. DE O. CABRAL
M. F. CABRAL

85 CIANATO, ISOTIOCIANATO E SELENOCIANATOCOMPLEXOS
DE COBALTO (II) COM 4-AMINOPIRIDINA

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
M. MANUELA FERREIRA QUEIMADO
J. C. G. CALADO
M. LEGRAND DE MOURA

91 ESTRUTURA
DOS PRODUTOS
DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO
DA DIFENILCARBAZONA

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA
MARIA DE LOURDES SADLER SIMÕES

95 QUELATOS DO IÃO URÂNIO COM ÁCIDOS
POLIAMINOCARBOXÍLICOS

ALFREDO P. GOUVEIA
A. J. A. DE GOUVEIA

104 MÉTODOS MICRO-ANALÍTICOS DE DOSAGEM
DA PLUMBAGINA E NAFTOQUINONAS RELACIONADAS,
EM SOLUÇÕES AQUOSAS E EM MEIOS FISIOLÓGICOS.
DIFERENÇAS DE COMPORTAMENTO COM A ESTRUTURA

Nota

M. H. MARIANO
M. H. BANDEIRA

112 RADÍOLISE γ DO 1,2-DI-IODOBENZENO

Actualidades

KURT JACOBSONH

116 POLI-ÁGUA

Noticiário e Informações

117 NOMENCLATURA QUÍMICA

117 MEDALHA GEORGE E. DAVIS

117 CONSELHO INTERNACIONAL DAS UNIÕES CIENTÍFICAS

118 SOCIEDADE EUROPEIA DE FÍSICA

120 REUNIÕES INTERNACIONAIS

124 PUBLICAÇÕES

126 NOVOS PRODUTOS

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

Instituto Superior Técnico — Lisboa-1 (Tel. 56 29 13)
e Faculdade de Ciências — Lisboa-2 (Tel. 67 68 69)

Gravuras, composição e impressão

Gráfica Brás Monteiro - Lisboa

Capa e arranjo gráfico

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

ESTUDO DO COMPOSTO COBRE(II)-2-MERCAPTO-BENZOTIAZOL

CAVALEIRO, J. A. da Silva, CRESPO, V. P.
Rev. Port. Quím., **12**, 65 (1970) (em português)

Faz-se um estudo do composto cobre(II)-2-mercaptobenzotiazol com o objectivo de determinar as suas zonas de estabilidade térmica e a sua constante produto de solubilidade, constante esta que foi determinada por análise dos resultados obtidos em titulações potenciométricas e por espectrofotometria de absorção atómica.

IONIZAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO DI-SULFURETO DE CARBONO POR IMPACTO ELECTRÓNICO

FERREIRA, M. A. Almoester, SILVA, M. E. Fronteira e
Rev. Port. Quím., **12**, 70 (1970) (em português)

Estudou-se, por espectrometria de massa, a molécula do di-sulfureto de carbono. Determinou-se o potencial de ionização do ião molecular e os potenciais de aparecimento de todos os iões monopositivos obtidos por fragmentação da molécula por impacto electrónico, sendo os valores determinados comparados com alguns dados da literatura. Para os iões CS^+ e S_2^+ encontraram-se limiares de ionização abaixo dos respectivos potenciais de aparecimento, como se demonstra por cálculos termodinâmicos, pondo-se em evidência aspectos ligados à dissociação do di-sulfureto de carbono em fase gasosa.

ESTUDO CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILO NA FASE GASOSA SOBRE POLI-ETILENO IRRADIADO

CORREIA, P. Brito, BANDEIRA, M. H. Sá da, NOVAIS, H. M.
Rev. Port. Quím., **12**, 77 (1970) (em português)

Como base em determinações de ressonância paramagnética electrónica e medidas de adsorção foi analisada a cinética da reacção e proposto um modelo para a interpretação do mecanismo. Os resultados obtidos permitem concluir que a utilização conjunta das medidas de adsorção e EPR pode vir a ter muito interesse na análise das reacções de copolimerização.

CIANATO, ISOTIOCIANATO E SELENOCIANATO-COMPLEXOS DE COBALTO (II) COM 4-AMINOPYRIDINA

CABRAL, J. de O., CABRAL, M. F.
Rev. Port. Quím., **12**, 85 (1970) (em português)

Descreve-se a preparação e caracterização de sete complexos do tipo $Co(NCY)_2(x-NH_2py)_2$ ($Y=O,S,Se$; $x=2,3,4$; $py=$ piridina). Os complexos de 4-aminopiridina mostram certas particularidades nas suas propriedades; apresenta-se uma tentativa de explicação, invocando efeitos de volume dos ligandos e empacotamento nos sólidos cristalinos.

ESTRUTURA DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DA DIFENILCARBAZONA

SILVA, J. J. R. Fraústo da, QUEIMADO, M. Manuela Ferreira, CALADO, J. C. G., MOURA, M. Legrand e
Rev. Port. Quím., **12**, 91 (1970) (em português)

Apresentam-se algumas propriedades físicas e químicas da difenilcarbazona e dos seus produtos de oxidação e redução, respectivamente difenilcarbazona e difenilcarbazona. Faz-se um estudo comparativo com o sistema análogo sulfurado da difeniltiocarbazona, através de medidas de momentos dipolares eléctricos (em solução de dioxana), espectros no UV, visível e IR; o elevado valor do momento dipolar eléctrico da difenilcarbazona, $\mu=5,5 D$, bem como algumas propriedades físicas e os espectros no IR, sugerem estrutura betáinica para este composto.

QUELATOS DO IÃO URANIL COM ÁCIDOS POLIAMINOCARBOXÍLICOS

SILVA, J. J. R. Fraústo da, SIMÕES, M. L. Sadler
Rev. Port. Quím., **12**, 95 (1970) (em português)

Com vários ligandos análogos do ácido alquilimidodiacético(I), diamino-alcanotetracético(II) e diamino-etanodiacético(III) verifica-se que as constantes de estabilidade dos quelatos do ião uranilo variam linearmente com a força básica dos ligandos. Evidencia-se o comportamento irregular de alguns daqueles compostos que interpretamos em termos da sua estrutura. Por meio de titulações a várias temperaturas determinaram-se os parâmetros termodinâmicos das reacções de complexação. Todos os complexos estudados sofrem reacções de olação, excepto os formados com os ligandos do tipo III, tendo-se determinado as constantes de estabilidade das espécies diméricas e poliméricas formadas. Os resultados obtidos podem ser interpretados satisfatoriamente em termos de uma coordenação em bipirâmide pentagonal para o urânio.

MÉTODOS MICRO-ANALÍTICOS DE DOSAGEM DA PLUMBAGINA E NAFTOQUINONAS RELACIONADAS, EM SOLUÇÕES AQUOSAS E EM MEIOS FISIOLÓGICOS. DIFERENÇAS DE COMPORTAMENTO COM A ESTRUTURA

GOUVEIA, Alfredo P., GOUVEIA, A. J. A. de, FIGUEIREDO, Gabriela, S., SILVA, Abílio M. da
Rev. Port. Quím., **12**, 104 (1970) (em português)

Estabelece-se um método micro-analítico para determinação quantitativa da plumbagina, empregando 4-carboxifenil-hidrazina que permite distinguir entre as 5-hidroxi e 1-4-naftoquinonas e as que não têm o grupo hidroxilo nesta posição. Ao contrário do que se passa com a menadiona não foi possível recuperar a plumbagina do sangue do plasma ou das soluções aquosas da cisteína pelos métodos descritos. Propõe-se uma interpretação da reacção corada da di-hidrazona e da estabilidade da ligação da plumbagina com o sangue, o plasma e a cisteína.

nota

RADIÓLISE γ DO 1,2-DI-IODOBENZENO

MARIANO, M. H., BANDEIRA, M. H.
Rev. Port. Quím., **12**, 112 (1970) (em português)

résumés

ESTUDO DO COMPOSTO COBRE (II)-2-MERCAPTO-BENZOTIAZOL (ETUDE DU COMPOSE CUIVRE (II)-2-MERCAPTOBENZOTHIAZOLE)

CAVALEIRO, J. A. da Silva, CRÉSPHO, V. P.

Rev. Port. Quím., 12, 65, (1970) (en portugais)

On a fait une étude du composé cuivre (II)-2-mercapto-benzothiazole. On a fait des titrages potentiométriques du cuivre (II) avec MBT et on a déterminé la solubilité du composé $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ par spectrophotométrie d'absorption atomique. De l'analyse des résultats on détermine le produit de solubilité du $\text{Cu}(\text{MBT})_2$. Une étude thermogravimétrique de ce composé a été aussi faite.

IONIZAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO DI-SULFURETO DE CARBONO POR IMPACTO ELECTRÓNICO (IONISATION ET DISSOCIATION DU DISULFURE DE CARBONE PAR IMPACT ELECTRONIQUE)

FERREIRA, M. A. Almoster, SILVA, M. E. Fronteira e
Rev. Port. Quím., 12, 70, (1970) (en portugais)

La molécule du dissulfure de carbone a été étudié par spectrométrie de masse. Le potentiel d'ionisation de l'ion moléculaire et les potentiels d'apparition des ions fragments monopositives ont été déterminés par impact électronique, et comparés avec les données de la littérature. Pour les ions CS^+ et S_2^+ ont été détectés des seuils d'ionisation au-dessous des respectives potentiels d'apparition, ce qui a été mis en évidence par calculs thermodynamiques.

ESTUDO CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILO NA FASE GASOSA SOBRE POLI-ETILENO IRRADIADO (CINETIQUE DE LA COPOLIMERISATION DU METACRYLATE DE METHYLE EN PHASE VAPEUR SUR DU POLIETHYLENE IRRADIE AVEC RAYONNEMENTS γ)

CORREIA, P. Brito, BANDEIRA, M. H. Sá da, NOVAIS, H. M.
Rev. Port. Quím., 12, 77, (1970) (en portugais)

On analyse la cinétique de la réaction et on propose un modèle pour l'interprétation du mécanisme réactionnel à partir des spectres de RPE et de mesures d'absorption. Les résultats obtenus permettent la conclusion que l'utilisation conjointe des mesures d'absorption et de RPE peut avoir un grand intérêt dans l'analyse des réactions de copolymérisation.

CIANATO, ISOTIOCIANATO E SELENOCIANATO-COMPLEXOS DE COBALTO (II) COM 4-AMINOPYRIDINA (CYANATO, ISOTHIOCYANATO ET SELENOCYANATOCOMPLEXES DE COBALT (II) AVEC LA 4-AMINOPYRIDINE)

CABRAL, J. de O., CABRAL, M. F.

Rev. Port. Quím., 12, 85 (1970) (en portugais)

La préparation et caractérisation de sept complexes du type $\text{Co}(\text{NCY})_2(\text{x-NH}_2\text{py})_2$ ($\text{Y}=\text{O}, \text{S}, \text{Se}$; $\text{x}=2,3,4$; $\text{py}=\text{pyridine}$ son décrites. Les propriétés des complexes de 4-aminopyridine présentent quelques particularités, lesquelles sont justifiées faisant appel aux effets de volume des ligands et à l'empilement des solides cristallines.

ESTRUTURA DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DA DIFENILCARBAZONA (STRUCTURE DES PRODUITS D'OXIDATION ET DE REDUCTION DE LA DIPHENYLCARBAZONE)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, QUEIMADO, M. Manuela Ferreira, CALADO, J. C. G., MOURA, M. Legrand de

Rev. Port. Quím., 12, 9 (1970) (en portugais)

On présente quelques propriétés physiques et chimiques de la diphenylcarbazona, et de ses produits d'oxidation et de réduction, respectivement diphenylcarbazine et diphenylcarbadiazona. On fait un étude comparatif de ce système, avec le système pareil sulfuré de la diphenylthiocarbazona. Les résultats obtenues suggèrent une structure en betaine pour ce composé.

QUELATOS DO IÃO URANILO COM ÁCIDOS POLI-AMINOCARBOXÍLICOS (CHELATES DE L'ION URANILE AVEC DES ACIDES POLIAMINOCARBOXILIQUES)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, SIMÕES, M. L. Sadler
Rev. Port. Quím., 12, 95, (1970) (en portugais)

Les résultats obtenus avec plusieurs ligands des types pareils à l'acide alquiliminodiacétique (I), diaminoalcanotétracétique (II) et diaminoethanediacétique (III) ont permis vérifier que les constantes de stabilité des chelates de l'ion uranile avec ces acides présentent des variations linéaires avec la force basique des ligands. L'interprétation des résultats obtenus a mis en évidence le comportement irrégulier de certains de ces chelates ce qui a été interprété en attendant à leur structure. Tous les complexes étudiés présentent des réactions d'olation en exceptuant les complexes obtenus avec les ligands du type III. On a calculé les constantes de stabilité des espèces dimériques et polymériques formées. Les résultats obtenus peuvent être raisonnablement interprétés en considérant une coordination en bypyramide pentagonale pour l'uranium.

MÉTODOS MICRO-ANALÍTICOS DE DOSAGEM DA PLUMBAGINA E NAFTOQUINONAS RELACIONADAS, EM SOLUÇÕES AQUOSAS E EM MEIOS FISIOLÓGICOS. DIFERENÇAS DE COMPORTAMENTO COM A ESTRUTURA (METHODES MICROANALYTiques POUR LA DETERMINATION DE LA PLOMBAGINE E DES QUINONES SEMBLABLES. DIFFERENCES DE COMPORTEMENT AVEC LES STRUCTURES)

GOUVEIA, Alfredo P., GOUVEIA, A. J. A. de, FIGUEIREDO, Gabriela, S., SILVA, Abílio M. da
Rev. Port. Quím., 12, 104 (1970) (en portugais)

En employant la 4-carboxy-phénylhydrazine on a établi une méthode microanalytique qui permet la distinction entre les 5-hydroxy, 1-4 naftoquinones et celles qui n'ont pas le groupe hydroxyle dans cette position. On propose une interprétation de la réaction de couleur de la dihydrazone et la stabilité de la liaison de la plumbagine avec le sang, le plasma et la cystéine.

note

RADIÓLISE γ DO 1,2-DI-IODOBENZENO (RADIOLYSE γ DE L'ORTO-DI-IODOBENZENE)

MARIANO, M. H., BANDEIRA, M. H.

Rev. Port. Quím., 12, 112 (1970) (en portugais)

abstracts

ESTUDO DO COMPOSTO COBRE(II)-2-MERCAPTOBENZOTIAZOL (COPPER(II)-2-MERCAPTOBENZOTHAZOLE: A STUDY OF THIS COMPOUND)

CAVALEIRO, J. A. da Silva, CRESPO, V. P.
Rev. Port. Quím., **12**, 65 (1970) (in Portuguese)
The compound copper(II)-2-mercaptobenzothiazole has been studied. Making use of atomic-absorption spectrophotometry and potentiometry the solubility-product constant of $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ has been determined. A thermogravimetric study has also been made.

IONIZAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO DI-SULFURETO DE CARBONO POR IMPACTO ELECTRÓNICO (IONIZATION AND DISSOCIATION OF CARBON DISULPHIDE BY ELECTRON IMPACT)

FERREIRA, M. A. Almoester, SILVA, M. E. Fronteira e
Rev. Port. Quím., **12**, 70 (1970) (in Portuguese)
The ionization potential of the molecular ion and the appearance potentials of all single charged fragment ions are determined by an electron impact process, and compared with some already known values. For the ions CS^+ and S_2^+ thresholds of ionization were found which are lower than the corresponding appearance potentials, as shown by thermodynamic calculations. Some aspects connected with the dissociation of carbon disulphide in gaseous phase are discussed.

ESTUDO CINÉTICO DA COPOLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILO NA FASE GASOSA SOBRE POLI-ETILENO IRRADIADO (KINETICS OF THE GRAFT COPOLYMERIZATION OF GASEOUS METHYLMETACRYLATE ON γ -IRRADIATED POLI-ETHYLENE)

CORREIA, P. Brito, BANDEIRA, M. H. Sá da, NOVAIS, H. M.
Rev. Port. Quím., **12**, 77 (1970) (in Portuguese)
The kinetic of this reaction is analysed in the base of EPR spectra and absorption measurements and a model is proposed to interpret the reaction mechanism. Actual results allow the conclusion that EPR and absorption data together may be very helpful in the analysis of copolymerization reactions.

CIANATO, ISOTIOCIANATO E SELENOCIANATO-COMPLEXOS DE COBALTO (II) COM 4-AMINOPIRIDINA (CYANATO, ISOTHIOCYANATO AND SELENOCYANATOCOMPLEXES OF COBALT (II) WITH 4-AMINOPYRIDINE)

CABRAL, J. de O., CABRAL, M. F.
Rev. Port. Quím., **12**, 85 (1970) (in Portuguese)
The preparation and characterization of seven complexes of the type $\text{Co}(\text{NCY})_2(x\text{-NH}_2\text{py})_2$ ($Y=\text{O},\text{S},\text{Se}$; $x=2,3,4$; $\text{py}=\text{pyridine}$) is described. The properties of the 4-aminopyridine complexes show some peculiarities, which are tentatively explained in terms of steric and packing effects in the crystalline solids.

ESTRUTURA DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DA DIFENILCARBAZONA (STRUCTURE OF THE OXIDATION AND REDUCTION PRODUCTS OF DIPHENYLCARBAZONE)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, QUEIMADO, M. Manuela Ferreira, CALADO, J. C. G., MOURA, M. Legrand de
Rev. Port. Quím., **12**, 91 (1970) (in Portuguese)
Some physical and chemical properties of diphenylcarbazon and of its reduced and oxidized forms, diphenylcarbazine and diphenylcarbadiazon respectively, are reported. The high value of the dipole moment for diphenylcarbadiazon, $\mu=5,5\text{ D}$, together with some physical properties and the IR spectrum suggest a tetrazolium betaine structure for this compound. A comparative study with the analogous system of diphenylthiocarbazon is made.

QUELATOS DO IÃO URANILO COM ÁCIDOS POLI-AMINOCARBOXÍLICOS (URANYL CHELATES OF POLY-AMINOCARBOXYLIC)

SILVA, J. J. R. Fraústo da, SIMÕES, M. L. Sadler
Rev. Port. Quím., **12**, 95 (1970) (in Portuguese)
Stability constants of 1:1 and 2:1 metal-to-ligand chelates of uranyl and several poly-aminocarboxylate ligands similar to alkiliminodiacetic acid(I), diaminoalcanetetracetic acid(II) and diamino-ethanediacetic acid(III) have been determined. A linear correlation of the stability constants of the chelates with the basic strength of the ligands is verified and the exceptions discussed in terms of their structures. All these complexes undergo olation reactions with the exception of those formed with ligand III. Constants for the hydrolysis and polymerization of the species 1:1 and 2:1 of the ligands I and II have been determined. Possible structures for these species are discussed.

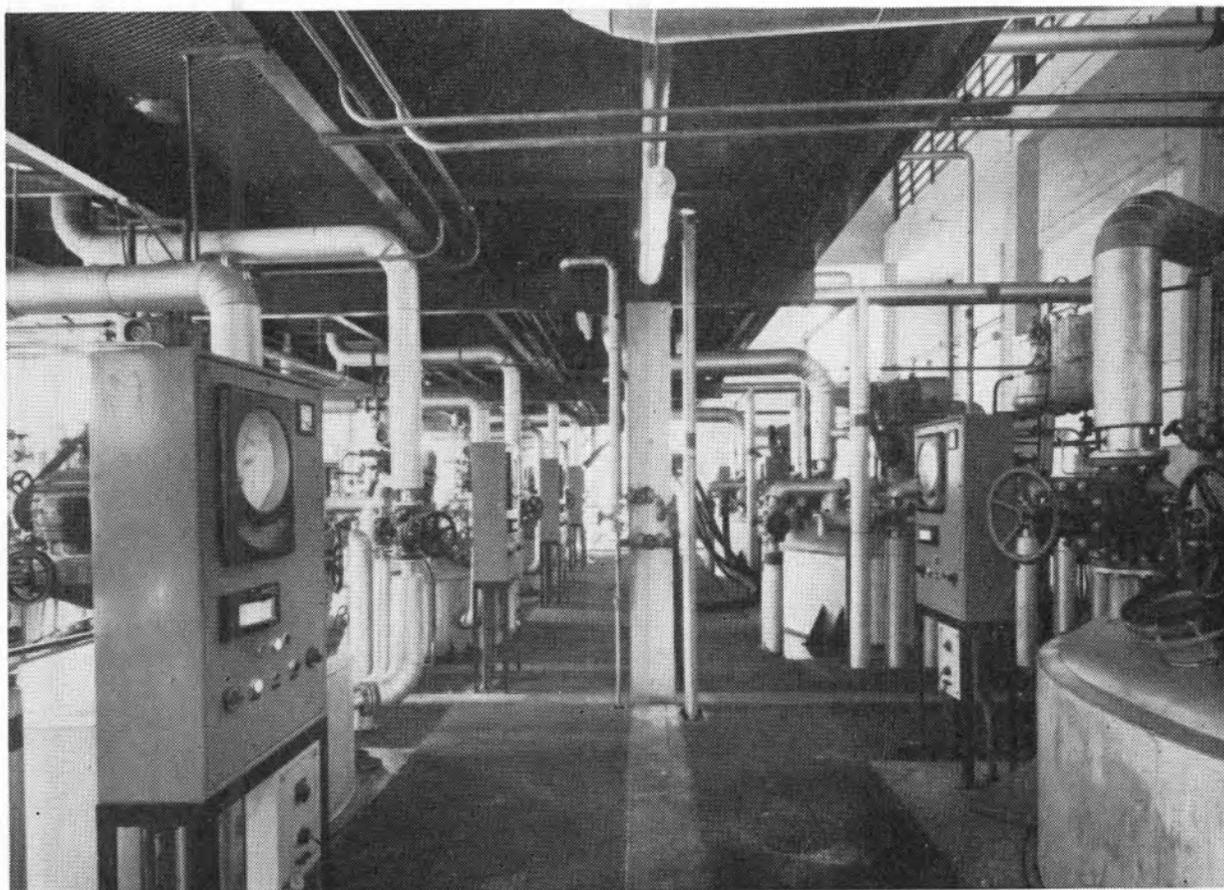
MÉTODOS MICRO-ANALÍTICOS DE DOSAGEM DA PLUMBAGINA E NAFTOQUINONAS RELACIONADAS, EM SOLUÇÕES AQUOSAS E EM MEIOS FISIOLÓGICOS. DIFERENÇAS DE COMPORTAMENTO COM A ESTRUTURA (MICROANALYTICAL METHODS FOR THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF PLUMBAGIN AND RELATED QUINONES. BEHAVIOUR DIFFERENCES WITH STRUCTURES)

GOUVEIA, Alfredo P., GOUVEIA, A. J. A. de, FIGUEIREDO, Gabriela, S., SILVA, Abílio M. da
Rev. Port. Quím., **12**, 104 (1970) (in Portuguese)
Using 4-carboxyphenyl-hidrazine, was established a micro-analytical method which allows the distinction between the 5-hydroxy-1,4-naphthoquinones and those without the hydroxyl group in that position. It is proposed an interpretation of the di-hidrazone colour reactions and of the stability of bondage between blood plasma proteins, or cysteine, and plumbagin.

note

RADIÓLISE γ DO 1,2-DI-IODOBENZENO (γ RADIOLYSIS OF ORTO-DI-IODOBENZENO)

MARIANO, M. H., BANDEIRA, M. H.
Rev. Port. Quím., **12**, 112 (1970) (in Portuguese)



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

ANTIBIÓTICOS (MATÉRIA-PRIMA)
ESPECIALIDADES FARMACÊUTICAS
SUB-PRODUTOS PARA ALIMENTAÇÃO ANIMAL

INTEGRADA NO GRUPO FARMACÊUTICO

ATRAL-CIPAN

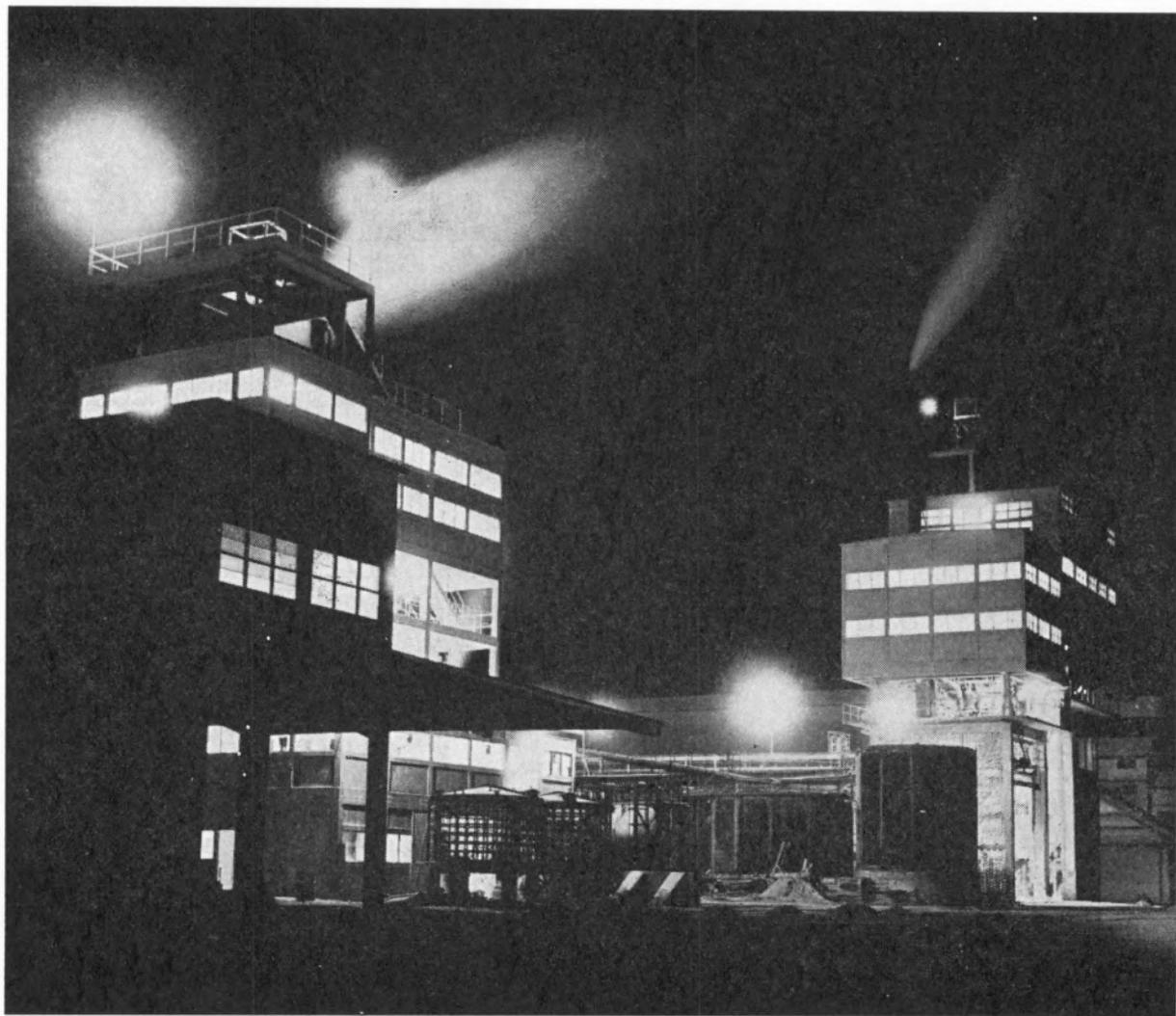
PRESENTE NOS MERCADOS NACIONAIS E ESTRANGEIROS

FÁBRICA: CARREGADO - ESTAÇÃO • TEL 91120/1
DEP. PROP.: AV. GOMES PEREIRA 74 • LISBOA 4 • TEL. 704151
END. TELEG.: CIPAN



"SAPEC."

UMA ORGANIZAÇÃO
AO SERVIÇO DA
LAVOURA NACIONAL



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

UMA ORGANIZAÇÃO DINÂMICA AO SERVIÇO DA INDÚSTRIA

Produtos da

SODA PÓVOA S.A.R.L.

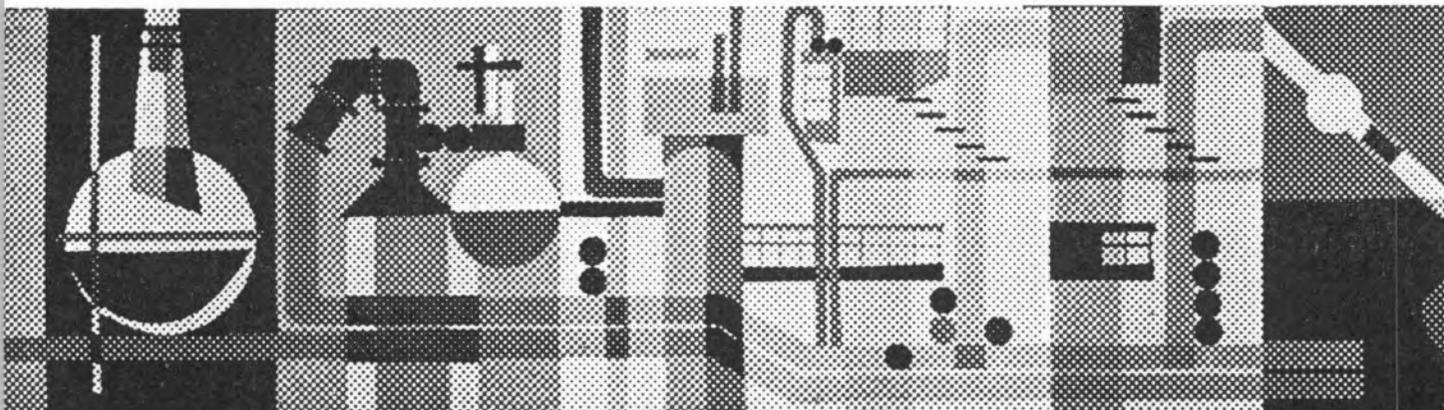
FABRICADOS PELOS PROCESSOS «SOLVAY»

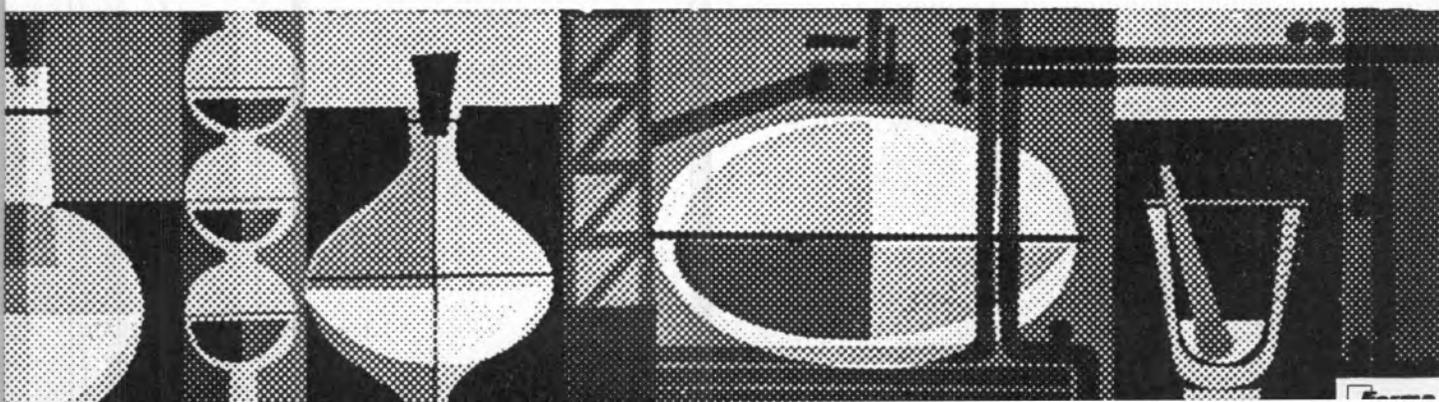
TÍTULOS DE «STANDARD» MUNDIAL GARANTIDOS NOS PRODUTOS À SAÍDA DA FÁBRICA

- 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





«AMONÍACO PORTUGUÊS», S.A.R.L.



Instalações fabris de «AMONÍACO PORTUGUÊS, S.A.R.L., em Estarreja

SULFATO DE AMÓNIO

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

ATKINSONS

SUGESTÃO LONDRINA



LINTAS 70-AK-06

CHUMBO electrolítico

na construção civil:

fabrico de tubagens para água,
esgotos, gases, líquidos corrosivos •
construção de tubos de queda,
algerozes, tanques, etc •

na indústria química:

fabricação de pigmentos,
tais como zarcão e a olvaiade •
fabricação de insecticidas
e de compostos à base de chumbo, etc. •

na indústria eléctrica:

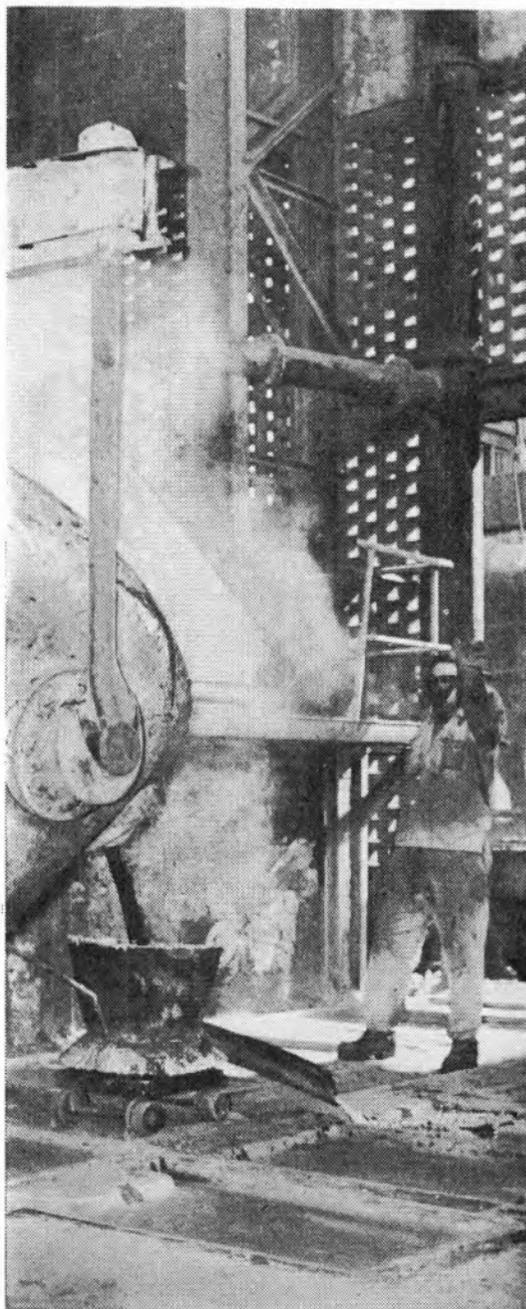
revestimento de cabos
condutores de electricidade •
fabrico de acumuladores •

na indústria metalúrgica:

fabrico de numerosas ligas metálicas,
tais como, as de estanho (para soldadura),
as de antimónio (para caracteres de imprensa)
as de bismuto (de baixo ponto de fusão), etc. •

na indústria nuclear:

protecção contra radiações •



SPP -

FABRICAMOS

produtos de
qualidade,
obedecendo
a especificações
bem definidas



UTILIZAMOS

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

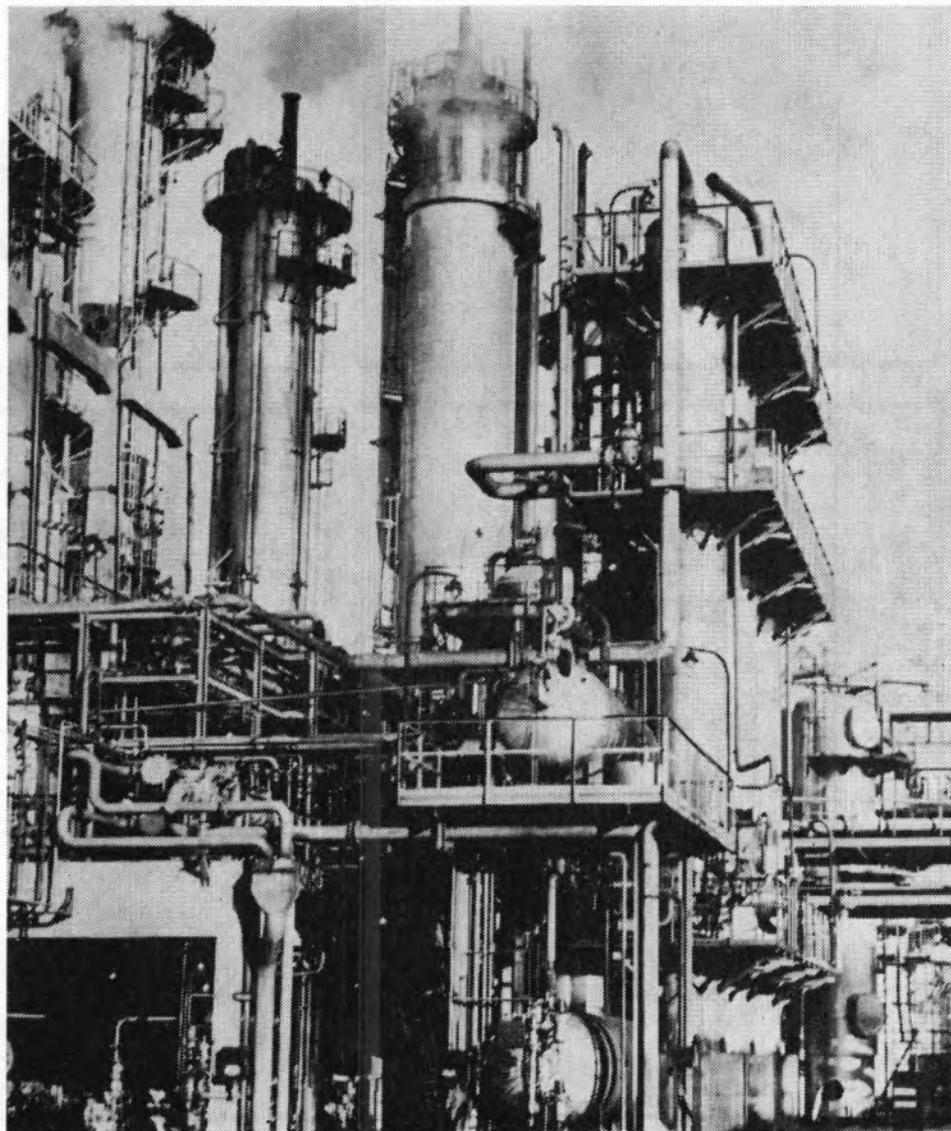
OFERECEMOS

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

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

EMPREENHIMENTO INTEGRADO NO II PLANO DE FOMENTO

CAPITAL REALIZADO 300 000 CONTOS



Vista parcial das unidades de produção de hidrogénio e gás da cidade

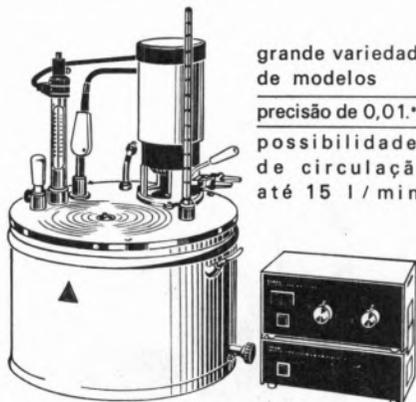
produções principais: AMONIACO, por via química, para fábricas de adubos azotados e GÁs, para a concessão municipal das COMPANHIAS REUNIDAS GAS E ELECTRICIDADE

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

ULTRA-TERMOSTATOS LAUDA

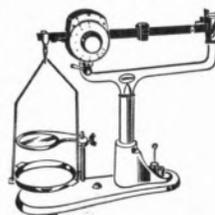
de nova linha

opca

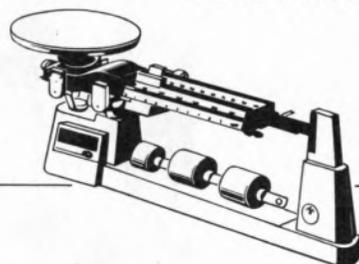


grande variedade
de modelos
precisão de 0,01.*c
possibilidades
de circulação
até 15 l/min.

OHAUS

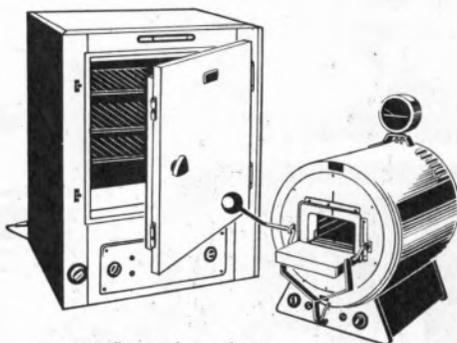


a linha mais
completa de
pequenas balanças
para os usos
mais diversos
em qualquer
laboratório



ESTUFAS
E FORNOS

Heracis



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, 17-1^º - Telefones - 553366 e 535038

Em qualquer hora, em qualquer dia
o seu problema de adubação ou de
fitossanidade pode ser resolvido
com os produtos

NITRATOS · AGRAN



Recorte pelo traçado e cole num postal enviando
para

NITRATOS — Apartado 2 931 — LISBOA

Estou interessado em receber literatura e documen-
tação técnica sobre produtos dos Nitratos · Agran.

19

Firestone

apresenta
um pneu
sensacional!

SPORT 200

NOVO *Radial*

FABRICADO EM ALCOCHETE



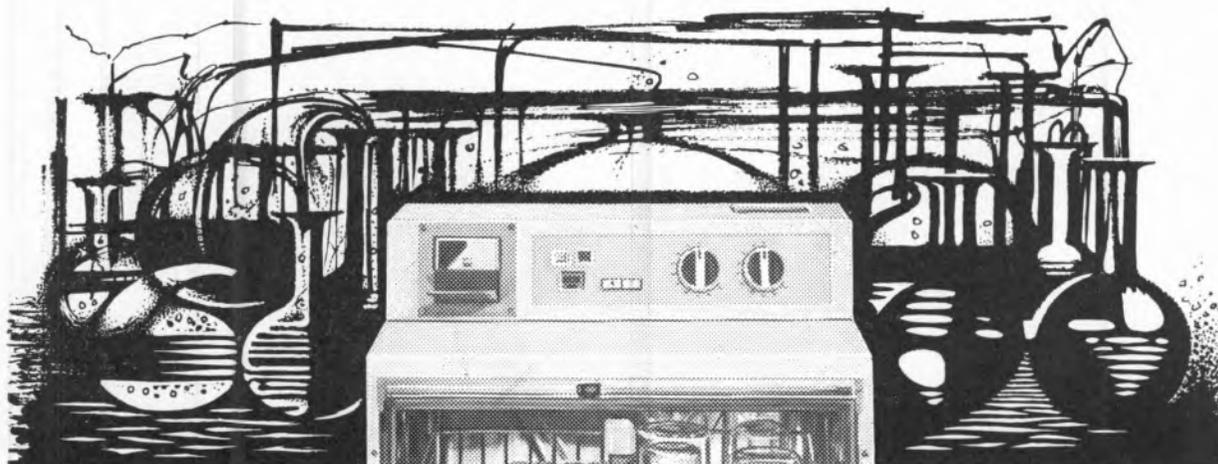
* MAGNÍFICA "PERFORMANCE"
EM ALTAS VELOCIDADES

* EXCEPCIONAL DURAÇÃO

DESCUBRA UM NOVO PRAZER DE CONDUZIR

Miele®

máquinas especialmente concebidas para
laboratórios · hospitais



MARCA 70

Distribuidor
Exclusivo

**CON
CESS
SUS**

G 19 LABOR Máquina automática para lavagem de vidraria de laboratório. Absoluta eficácia para quaisquer utensílios.

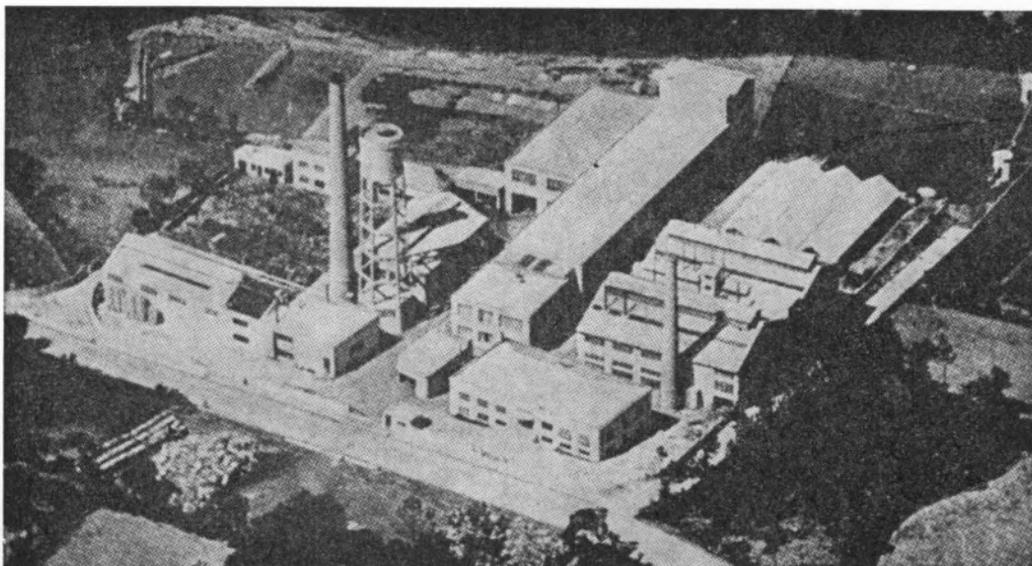
G 19 Máquina automática para lavagem de biberões. Lava, enxagua, neutraliza e seca 87 biberões de cada vez.

G 18 TD Máquina automática para lavagem e desinfecção de louças em clínicas e hospitais.

G 18 OP Máquina automática para lavagem de instrumentos cirúrgicos.

CONCESSUS, S.A.R.L.

Rua D. Francisco Manuel de Melo, 9, 9-A
Tel. 65 24 06/7 — LISBOA 1



INDÚSTRIA NACIONAL DE PRODUTOS QUÍMICOS, LDA.

Ponte de Moreira / Moreira da Maia / Portugal



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

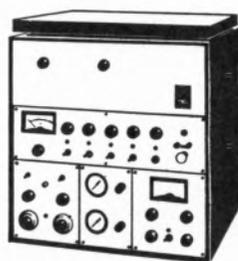


varian aerograph

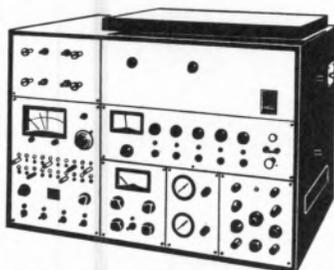
NOVA LINHA DE CROMATÓGRAFOS



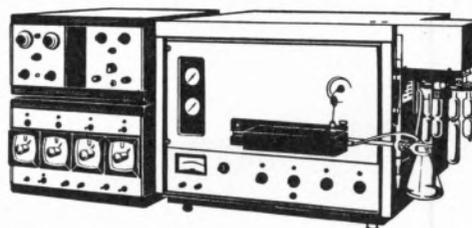
MODULINE SÉRIE 1740



MODULINE SÉRIE 1720



MODULINE SÉRIE 1800



SÉRIE PREPARATIVA

OS CROMATÓGRAFOS VARIAN AEROGRAPH DISTINGUEM-SE PELA SUA NOTÁVEL VERSATIBILIDADE, CONSTRUÇÃO ROBUSTA E PRÁTICA, MANEJO FÁCIL E ELEVADA PRECISÃO. ASSISTÊNCIA TÉCNICA COMPLETA PARA A RESOLUÇÃO DE TODOS OS PROBLEMAS. PEÇA-NOS CATÁLOGOS.



varian aerograph /

especialistas em cromatógrafos
de fase gasosa e acessórios

representantes para Portugal

EMÍLIO DE AZEVEDO CAMPOS & C.ª, L. DA

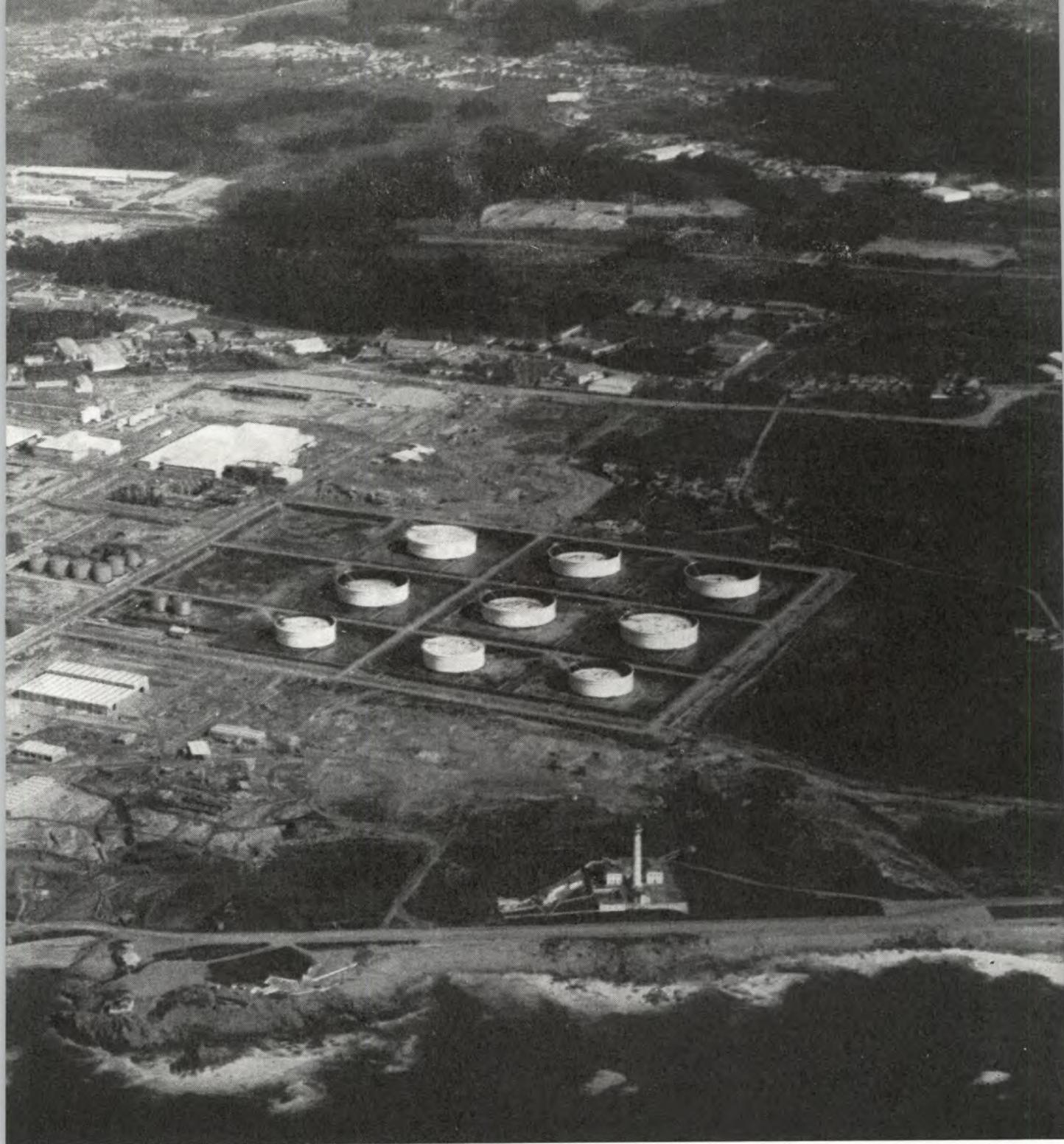
PORTO — RUA DE SANTO ANTÓNIO, 137-145-TELEF. P. P. C. A. 20254

LISBOA — RUA ANTERO DE QUENTAL, 17-1.º—TELEFS. 553366 E 535038



o maior conjunto industrial realizado de

Produções principais:	
<i>combustíveis</i>	2 000 000 t/ano
<i>óleos lubrificantes</i>	100 000 t/ano
<i>parafinas industriais</i>	5 000 t/ano
<i>massas lubrificantes</i>	2 000 t/ano
<i>asfalto</i>	30 000 t/ano
<i>enxofre puro</i>	4 000 t/ano



a só vez em Portugal

SACOR REFINARIA DO PORTO

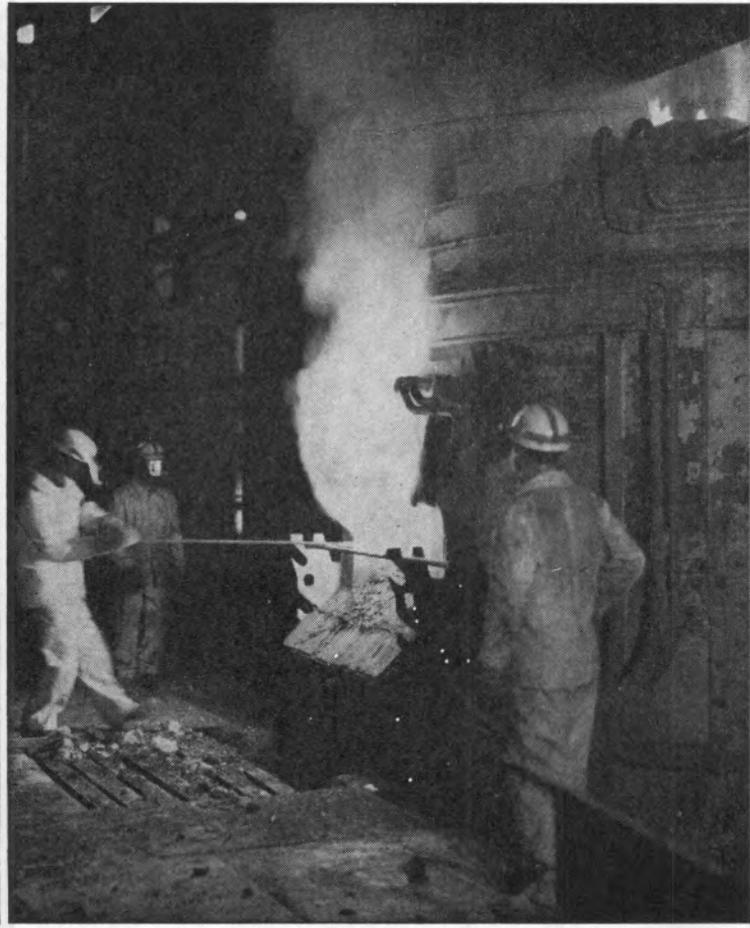
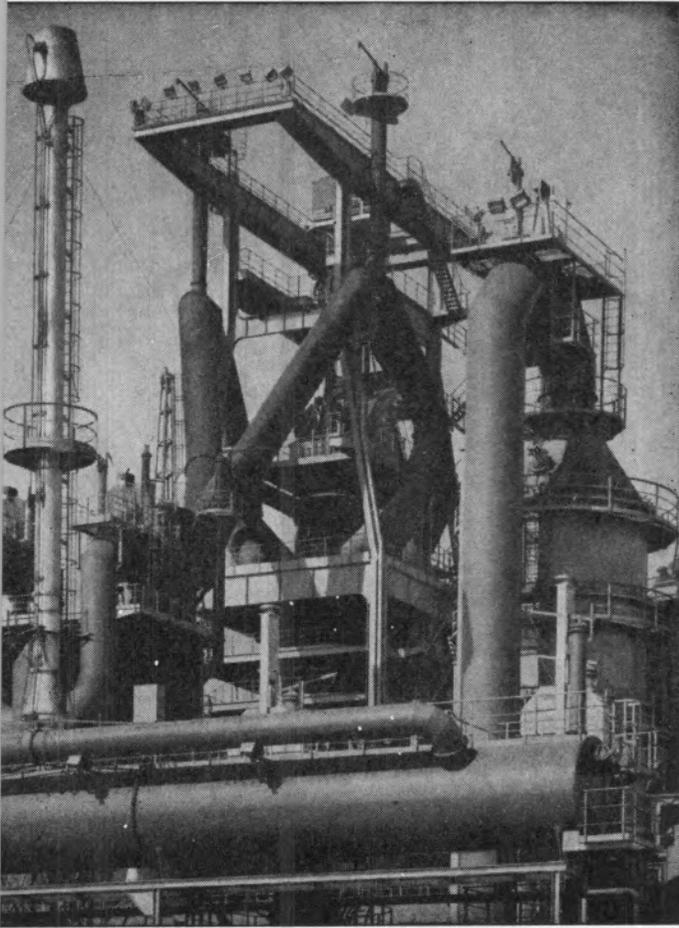


Grafica
BRAS MONTEIRO

**TIPOGRAFIA
OFFSET
GRAVURA
ENCADERNAÇÃO**

**MÁXIMA QUALIDADE
EM ARTES GRÁFICAS**

**RUA CORONEL BENTO ROMA, 22-A
LISBOA • TELEFS.: P.P.C. 716096-7-8**



aço português
produtos siderúrgicos

SIDERURGIA
NACIONAL S. A. R. L.

RUA BRAAMCAMP 7 LISBOA

Rev. Port. Quím., 12, (1970)

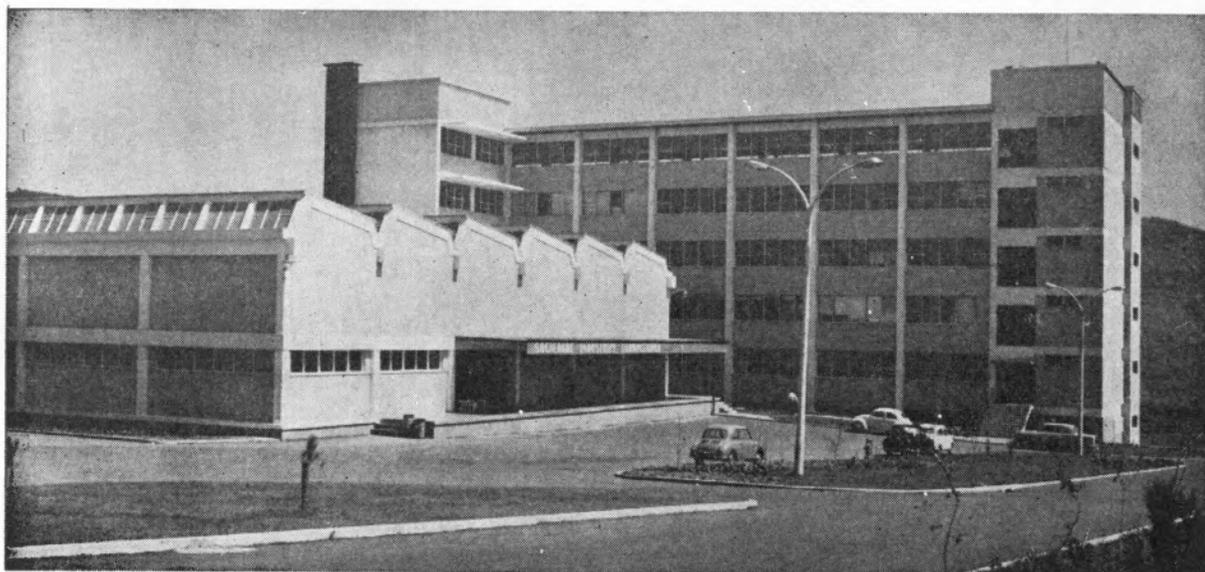


XXIII

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

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

LABORATÓRIOS AZEVEDOS



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

**Quase 2 séculos de trabalho e experiência
ao serviço da medicina e da farmácia**

Exportação de produtos farmacêuticos para África, Ásia e América

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

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

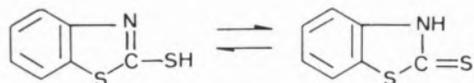


ESTUDO DO COMPOSTO COBRE (II)-2-MERCAPTO- BENZOTIAZOL

Faz-se um estudo do composto cobre (II)-2-mercaptobenzotiazol com o objectivo de determinar as suas zonas de estabilidade térmica e a sua constante produto de solubilidade, constante esta que foi determinada por análise dos resultados obtidos em titulações potenciométricas e por espectrofotometria de absorção atómica.

1 — INTRODUÇÃO

O 2-mercaptobenzotiazol,



composto que designaremos abreviadamente por MBT, tem sido usado frequentemente como reagente analítico para determinação quantitativa de diversos metais.

Assim tem sido usado em determinações gravimétricas da prata, mercúrio, zinco, cobre, chumbo, paládio, tálio, cádmio, irídio, ouro, bismuto e tório (1), em determinações potenciométricas da prata, do mercúrio, do cobre na presença do chumbo, do cobre e prata (2), em determinações colorimétricas do níquel, paládio, telúrio, molibdénio, ósmio, selénio, platina e cobalto (3), em determinações amperométricas da prata, mercúrio, paládio, bismuto, cádmio, ouro, cobre e chumbo (4) e ainda em extracções do tálio, do zinco, do cobre e do cádmio (5). Foi ainda usado na determinação do cádmio por activação neutrónica (6), em titulações de alta frequência da prata (7), em estudos, no infravermelho, da estrutura de complexos de tório (8) e ainda como ligante bidentado no estudo de outros complexos de ferro e cobalto (9). Usa-se ainda na formação de sais de zinco, cádmio e mercúrio, de platina, prata e ouro (10), que têm aplicações industriais.

Porém ainda pouco se sabe acerca das respectivas solubilidades e constantes produtos de solubilidade. Está, neste caso, o seu sal de cobre, objecto do presente trabalho.

Analisando os resultados obtidos por meio da espectrofotometria de absorção atómica, da potenciométrie com eléctrodo específico de ião e da termogravimetria determina-se a constante produto de solubilidade do sal $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ e a sua zona de estabilidade térmica.

1.1 — DETERMINAÇÃO DA SOLUBILIDADE DO $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ POR ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÓMICA.

Preparámos soluções aquosas saturadas de $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ em meios perclórico e sulfúrico. Determinámos, em intervalos de tempo variáveis, a concentração de Cu^{2+} nessas soluções, tendo concluído

Quadro I

	pH	p.p.m.de Cu ²⁺	pKs
HC10 ₄	1,38	3,8	23,7
	2,12	2,6	22,9
	2,81	1,0	22,8
H ₂ SO ₄	1,7	3,6	23,2
	2,40	2,4	22,5
	3,12	0,4	23,4

Média 23,1 ± 0,4

que os resultados, que se apresentam no quadro I, se mantinham constantes com o tempo. Como se sabe, para o equilíbrio



tem-se

$$\begin{aligned} K_s &= (\text{Cu}^{2+}) \cdot (\text{MBT}^-)^2 = \\ &= [\text{Cu}^{2+}] \cdot [\text{MBT}^-]^2 \cdot \gamma_{\pm}^3 = S(2\alpha_1 S)^2 \gamma_{\pm}^3 \end{aligned}$$

onde:

$$\gamma_{\pm} = (\gamma_+ \cdot \gamma_-^2)^{1/3} \text{ é o coeficiente de actividade médio}$$

$$S = [\text{Cu}^{2+}], \text{ a solubilidade, e}$$

α_1 a fracção do MBT não precipitado, em solução, que se pode calcular (2).

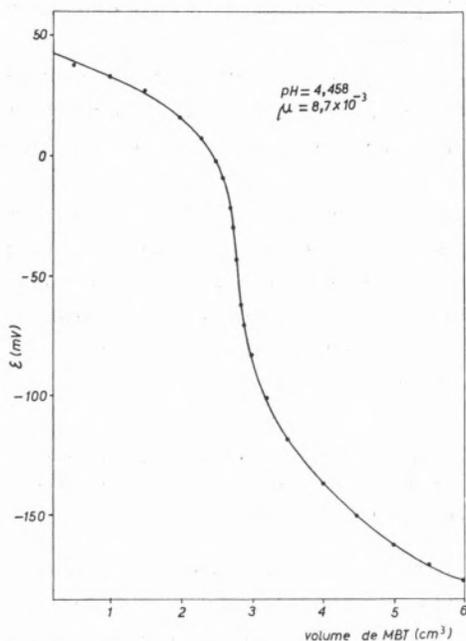


Fig. 1—Titulação de cobre (II) com MBT 8,77.10⁻³F.

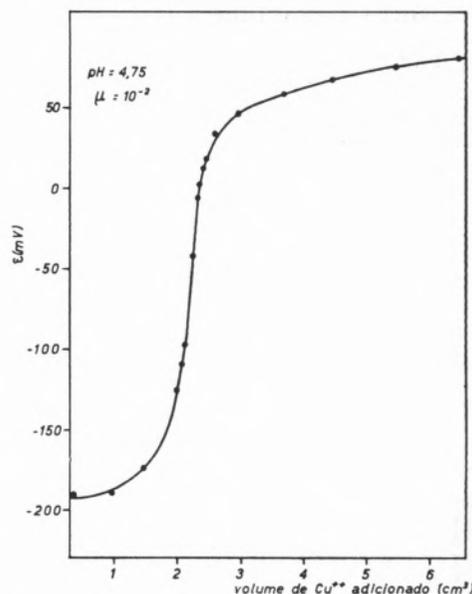


Fig. 2—Titulação de MBT com cobre (II) 1,0.10⁻²F.

1.2—DETERMINAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DO COBRE COM UM ELÉCTRODO ESPECÍFICO DE IÃO.

Com um eléctrodo específico de cobre fizemos titulações potenciométricas de soluções de Cu(II) com soluções alcalinas de MBT, em meios tamponizados, e também titulações inversas. Por análise das curvas respectivas determinámos o produto de solubilidade do composto Cu(MBT)₂. Nas figs. 1 e 2 temos curvas típicas dessas titulações, onde se pode apreciar o salto sensível de potencial junto do ponto de equivalência. Identificámos o ponto de equivalência com o ponto de inflexão. O erro cometido é da ordem de 10⁻⁴ % (2), portanto desprezável. Na titulação do cobre com o MBT o potencial, antes do ponto de equivalência, é dado por:

$$\epsilon = \epsilon^0 + \epsilon_j + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Cu}^{2+}}$$

ou

$$\epsilon = \epsilon'^0 + \frac{RT}{2F} \ln [\text{Cu}^{2+}]$$

sendo

$$\epsilon'^0 = \epsilon^0 + \epsilon_j + \frac{RT}{2F} \ln \gamma_+$$

com ϵ^0 — o potencial normal do cobre

ϵ_j — o potencial de junção e

γ_+ — o coeficiente de actividade do Cu²⁺

Depois do ponto de equivalência teremos:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \varepsilon_j + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_s}{a_{\text{MBT}^-}^2} \text{ e, uma vez que}$$

a força iónica da solução se mantém constante:

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_s}{\gamma_{\pm}^3 \cdot [\text{MBT}^-]^2}$$

$$\varepsilon = \varepsilon^0 + \frac{RT}{2F} (\ln k_s - 3 \ln \gamma_{\pm} - 2 \ln \alpha_1 \cdot C_{\text{MBT}})$$

sendo C_{MBT} (que é conhecido) e α_1 (que é calculável), respectivamente, a concentração analítica do MBT não precipitado e a fracção correspondente do seu anião em solução.

Fizemos cinco determinações. O valor de pK_s encontrado para o $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ é de $23,2 \pm 0,5$, valor que está de acordo com o encontrado pelo método de 1.1.

1.3 — ANÁLISE TERMO-GRAVIMÉTRICA

Obtivemos vários termogramas, dos quais as figs. 3 e 4 são exemplos, usando uma atmosfera de azoto pré-purificado, com uma velocidade de $\sim 40 \text{ cm}^3/\text{minuto}$, estando o sistema ligado a uma trompa de H_2O . Verifica-se na fig. 3 que, nas condições usadas, teremos a forma $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ a partir dos 80°C até aos 190°C . A partir desta temperatura começa a decomposição do complexo, lenta a princípio e mais acentuada depois. A partir dos 470°C forma-se o CuO .

1.3.1

A forma obtida a partir dos 470°C foi, por nós identificada como sendo CuO , através dum diagrama de Raios-X. Considerações estequiométricas estão de acordo com esta determinação.

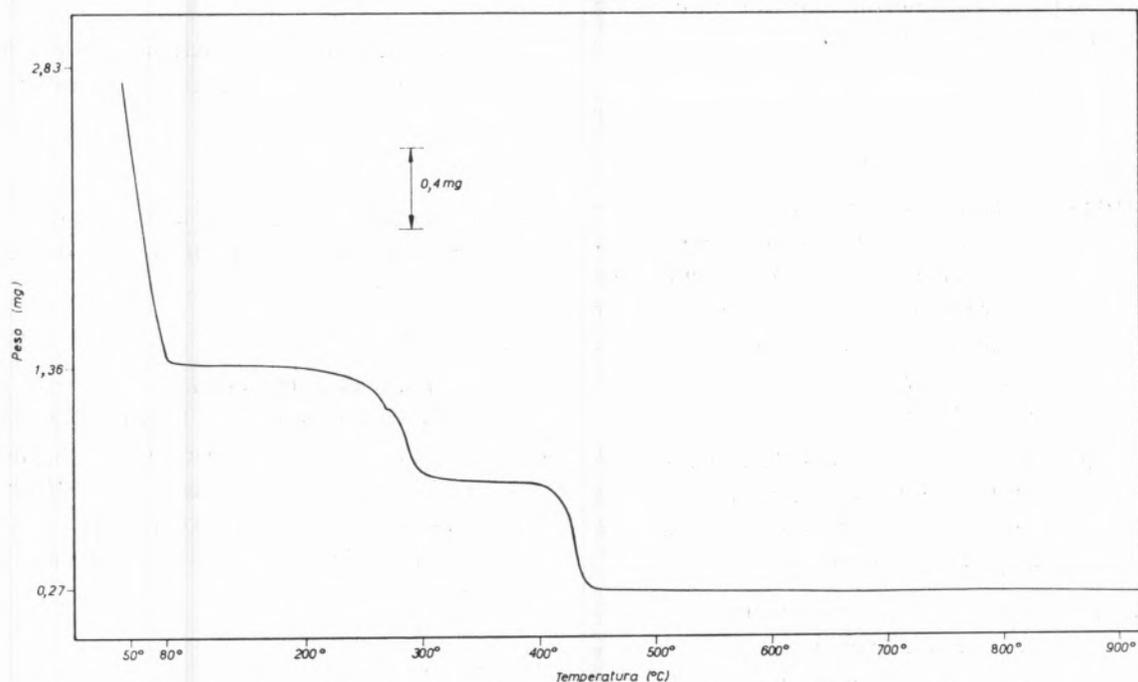


Fig. 3 — Termograma do $\text{Cu}(\text{MBT})_2$, obtido com uma velocidade de aquecimento de $20^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

Apresentamos no quadro II os resultados encontrados.

Quadro II

Quantidade tomada de Cu^{2+} ($\text{mM} \times 10^2$)	Quantidade encontrada ($\text{mM} \times 10^2$)
2,002	2,001
2,325	2,303
5,005	5,05
1,255	1,25 ; 1,259

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — SOLUÇÕES

2.1.1

O composto $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ usado em 1.1 e em 1.3 foi obtido, segundo KURAS (1), a partir de soluções alcoólicas de 2-mercaptobenzotiazol, produto p.a. Riedel, e de soluções aquosas de $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$,

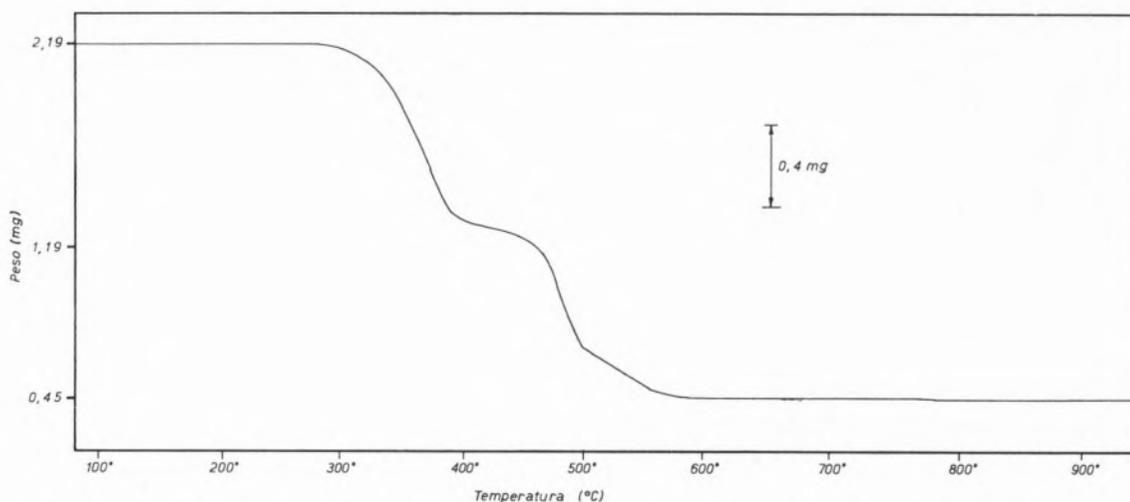


Fig. 4 — Termograma do $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ obtido com uma velocidade de aquecimento de $160^\circ\text{C}/\text{minuto}$.

analar, Hopkin & Williams, Ltd. O $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ foi lavado várias vezes, primeiro com etanol puríssimo e depois com água desionizada.

2.1.2

Para os ensaios potenciométricos:

MBT — Preparámos soluções de 2-mercaptobenzotiazol adicionando ao MBT uma quantidade de NaOH ligeiramente superior à necessária para formar o seu sal de sódio. Obtivemos assim soluções de concentrações $8,77 \cdot 10^{-3}$ F e $9,31 \cdot 10^{-3}$ F.

Cu — Preparámos soluções de concentrações $1,0 \cdot 10^{-2}$ F e $2,5 \cdot 10^{-3}$ F a partir do acetato de cobre mono-hidratado, analar, da Hopkin & Williams, Ltd.

Tampões — Preparámos soluções-tampão de acético-acetato, de pH iguais a 4,45₈ e 4,75₀ com forças iónicas iguais, respectivamente, a $8,7 \cdot 10^{-3}$ e $1,0 \cdot 10^{-2}$, e de benzoico-benzoato de pH=4,26₉ e força iónica $1,24 \cdot 10^{-3}$.

2.2 — ELÉCTRODOS

Os eléctrodos usados foram fornecidos pela «Orion Research Incorporated». Usámos o «Cupric Ion Activity Electrode», modelo 94-29 e o «Ionalyzer Single Junction Reference Electrode», modelo 90-01.

2.3 — APARELHAGEM

2.3.1

Nas medias de pH e nas determinações potenciométricas utilizámos o «Beckman Research pH Meter».

2.3.2

Nas determinações por espectrofotometria de absorção atómica usámos um espectrofotómetro «Perkin Elmer», modelo 303.

2.3.3

Nas determinações termogravimétricas usámos uma termo-balança «Perkin-Elmer - TGS-1», à qual estavam acoplados o «Perkin-Elmer UU-1 Temperature Program Control» e o registador «Servo-Riter II» da «Texas Instruments Incorporated».

A determinação de Raios-X foi feita num Difractómetro Philips.

2.4 — MODO DE PROCEDER

2.4.1

Nos ensaios potenciométricos a célula de titulação era formada por um copo, uma microbureta e os eléctrodos. As leituras foram feitas com agitação magnética constante.

2.4.2

Obtenção do diagrama de Raios-X: Aquecemos o $\text{Cu}(\text{MBT})_2$ a 800°C . Do composto negro resultante obtivemos um diagrama de raios-X

trabalhando com a radiação $K\alpha$ do cobre, produzido sob 36 KV e 14 mA. A análise dos dados obtidos, com o auxílio de tabelas devidas (11) permite concluir que estamos em presença do óxido de cobre (II).

3 — CONCLUSÃO

O facto de se desconhecerem as constantes produtos de solubilidade de vários sais, não só de MBT, mas também de compostos análogos, não nos permite uma discussão pormenorizada do resultado obtido. Este pode, contudo, considerar-se razoável quando comparado com os da prata e mercúrio já determinados (2).

O valor de pK_s encontrado, $23,2 \pm 0,5$, é suficientemente elevado para que se observe um apreciável salto de potencial junto do ponto de equivalência. É de concluir que se podem fazer titulações de cobre (II) com MBT ou de MBT com cobre (II) em soluções muito diluídas, sem surgirem dificuldades na observação do ponto de equivalência.

A análise do termograma permite concluir que o MBT é um bom reagente analítico para o cobre, quer na forma de $Cu(MBT)_2$ até $190^\circ C$, quer na forma CuO a partir dos $470^\circ C$.

BIBLIOGRAFIA

1. Kuras, M., *C. A.*, **33**, 9200^a (1939).
Spacu, G. e Pirtea, Th. I., *C. A.*, **50**, 9223 b (1956).
Malínek, M. e Reháč, B., *C. A.*, **50**, 4708 e (1956).
Duval, C., «Inorganic Thermogravimetric Analysis», Elsevier Publishing Company, Amsterdam, 1963.
2. Cavaleiro, J. A. S. e Crespo, V. P., *Rev. Port. Quím.*, **9**, 193 (1967).
Rusina, O. N., Kovalenko, P. N. e Ivanova, Z. I., *Zh. Analit. Khim.*, **20** (1), 44 (1965).
Sarkisova, I. A., *C. A.*, **71**, 27178 s (1969).
Evva, F., *C. A.*, **67**, 121331 a (1967).
3. Majumdar, A. K. e Chakrabarty, M. M., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 379 (1959).
Busev, A. I., Chang, F. e Kuzyaeva, Z. P., *C. A.*, **57**, 6605 i (1962).
Ramanauskas, E. e Tutkuvienė, V., *C. A.*, **64**, 14957 h (1966).
Tutkuvienė, V. e Ramanauskas, E., *C. A.*, **72**, 18210 q (1970).
Walliczek, E. G., *C. A.*, **06**, 8631 e (1964).
Bera, B. C. e Chakrabarty, M. M., *C. A.*, **66**, 25811 r (1967).

- Bera, B. C. e Chakrabarty, M. M., *Analyst*, **93**, 50 (1968).
Lomakina, L. N. e Yakovskaya, E. K., *C. A.*, **72**, 8969 e (1970).
Renault, R. N. U., *C. A.*, **57**, 417c (1962).
4. Usatenko, Y. I. e Bekleshova, G. E., *C. A.*, **54**, 8468b (1960).
Cihalík, J. e Kudrnovská-Pavliková, E., *C. A.*, **51**, 11911 a (1957).
Majumdar, A. K. e Chakrabarty, M. M., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 386 (1959).
Stock, J. T., «Amperometric Titrations», Interscience Publishers, New York, 1965.
Cihalík, J. e Kudrnovská, E., *C. A.*, **50**, 723 i (1956).
 5. Schweitzer, G. K. e Matthews, J. D., *Anal. Chim. Acta*, **31**, 457 (1964).
Schweitzer, G. K. e Matthews, J. D., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 413 (1964).
Schweitzer, G. K. e Norton, A. D., *Anal. Chim. Acta*, **30**, 119 (1964).
Navratil, O. e Liska, J., *Collect. Czech. Chem. Commun.*, **33**, 987 (1968).
Morrison, G. H. e Freiser, H., «Solvent Extraction in Analytical Chemistry», John Wiley & Sons, New York, 1966, p. 183.
 6. Heinz, R., *C. A.*, **72**, 50556 t (1970).
 7. Majumdar, A. K. e Mukherjee, A. K., *Anal. Chim. Acta*, **20**, 511 (1959).
 8. Galateanu, I., *C. A.*, **60**, 6342 e (1964).
 9. Hieber, W. e Kaiser, K., *C. A.*, **69**, 24095 (1968).
Hieber, W. e Kaiser, K., *C. A.*, **69**, 112999 p (1968).
 10. Favre, J. P. e Boucher, M., *C. A.*, **66**, 28592 f (1967).
Favre, J. P., *Bull. Soc. Chim. France*, **5**, 1572 (1967).
Favre, J. P., *C. A.*, **68**, 69951 g (1968).
Boucher, M. e Favre, J. P., *C. A.*, **70**, 48388 e (1969).
Milligan, B., *C. A.*, **66**, 19521 e (1967).
Rogers, E., *C. A.*, **68**, 70000 c (1968).
Shizuka, H. e Azami, T., *C. A.*, **68**, 113733 p (1968).
Kacani, S. e Stefanka, L., *C. A.*, **69**, 43905 r (1968).
Kawaguchi Chemical Industry Co, Ltd., *C. A.*, **65**, 721 d (1966).
Wilson, R. F. e Merchant, P., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **29**, 193 (1967).
Takiguchi, T., Abe, M., Kurosaki, K., Asada, E. e Nakagome, M., *C. A.*, **68**, 22046a (1968).
 11. Swanson e Tatge, N. B. S., Circular 539, Vol. I, 49 (1953).

ABSTRACT

The compound copper (II)-2-mercaptobenzothiazole has been studied. Making use of atomic-absorption spectrophotometry and potentiometry the solubility-product constant of $Cu(MBT)_2$ has been determined. A thermogravimetric study has also been made.

M. A. ALMOSTER FERREIRA

M. E. FRONTEIRA E SILVA

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



IONIZAÇÃO E DISSOCIAÇÃO DO DI-SULFURETO DE CARBONO POR IMPACTO ELECTRÓNICO (1)

Estudou-se, por espectrometria de massa, a molécula do di-sulfureto de carbono. Determinou-se o potencial de ionização do ião molecular e os potenciais de aparecimento de todos os iões monopositivos obtidos por fragmentação da molécula por impacto electrónico, sendo os valores determinados comparados com alguns dados da literatura. Para os iões CS^+ e S_2^+ encontraram-se limiares de ionização abaixo dos respectivos potenciais de aparecimento, como se demonstra por cálculos termodinâmicos, pondo-se em evidência aspectos ligados à dissociação do di-sulfureto de carbono em fase gasosa, não mencionados anteriormente.

INTRODUÇÃO

Uma propriedade de grande interesse para qualquer composto é o valor do seu potencial de ionização. Por outro lado o conhecimento dos potenciais de aparecimento dos vários iões positivos em fase gasosa a que esse composto pode dar origem, permite o cálculo de várias grandezas relacionadas com a energética do mesmo composto, tais como energias de dissociação, calores de formação da molécula e dos iões, afinidades electrónicas e outras.

Além do processo clássico que utiliza a espectroscopia óptica, outros têm sido desenvolvidos para a determinação de potenciais de ionização de moléculas e átomos e de potenciais de aparecimento de iões em fase gasosa, nomeadamente os que utilizam para a ionização o impacto electrónico, a foto-ionização e a espectroscopia de foto-electrões.

São conhecidos vários métodos para a determinação de potenciais de ionização a partir das curvas de eficiência de ionização (1) a (7), sendo os mais satisfatórios aqueles que utilizam a região da curva imediatamente acima do seu início, isto é, a parte correspondente a valores da energia dos electrões ionizantes que se situam numa zona de cerca de 2 a 3 eV acima do potencial de aparecimento do ião. Mais recentemente foi desenvolvido por MORRISON (8) um método que utiliza a segunda derivada da curva de ionização experimental. Qualquer um destes métodos é usado de forma comparativa e convém notar que é susceptível de conduzir a resultados de potenciais de ionização ligeiramente mais elevados que os valores espectroscópicos. De facto, a ionização por bombardeamento de electrões corresponde a uma transição vertical (9) podendo por isso conduzir a uma transição para um nível vibracional acima do nível mais baixo permitido para o ião no seu estudo fundamental, enquanto que os valores espectroscópicos dos potenciais de ionização dos gases geralmente utilizados como referência dizem respeito a transições adiabáticas (10), ou seja, entre os níveis vibracionais mais baixos da molécula (ou átomo) e do respectivo ião, ambos no estado fundamental.

Todos os processos atrás mencionados têm sido aplicados à molécula do di-sulfureto de carbono (11)

(1) Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa, em Abril de 1970.

a (14) mas, apesar deste composto ter sido objecto de considerável estudo dos fenómenos da sua ionização e dissociação em fase gasosa, os dados encontrados na literatura são bastante incompletos. No presente trabalho apresentam-se resultados relativos aos potenciais de ionização e de aparecimento de todos os iões monopositivos a que a molécula pode dar origem quando bombardeada com electrões, pondo-se em evidência aspectos ligados à dissociação do CS₂ em fase gasosa não mencionados anteriormente.

PARTE EXPERIMENTAL

Traçaram-se as curvas de ionização dos iões CS₂⁺, CS⁺, S₂⁺, C⁺ e S⁺ provenientes do sulfureto de carbono, usando um espectrómetro de massa do tipo MS2-SG que dispõe de condições que permitem

que ambos os picos, o do ião em estudo e o do ião do gás raro presente, desaparecessem.

Cada conjunto de determinações necessárias para o traçado duma curva de ionização foi repetido pelo menos três vezes. Os limites de incerteza apresentados traduzem a reprodutibilidade dos valores calculados para os potenciais de aparecimento a partir das curvas de ionização, ou seja, representam desvios relativos a um valor médio.

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

As curvas de ionização obtidas para o ião molecular CS₂⁺ e para os iões C⁺ e S⁺ apresentam-se com o aspecto habitualmente encontrado para processos de ionização normais, pelo menos dentro dos limites de energia estudados, quer dizer, desde o «limiar», ou valor mínimo de energia para

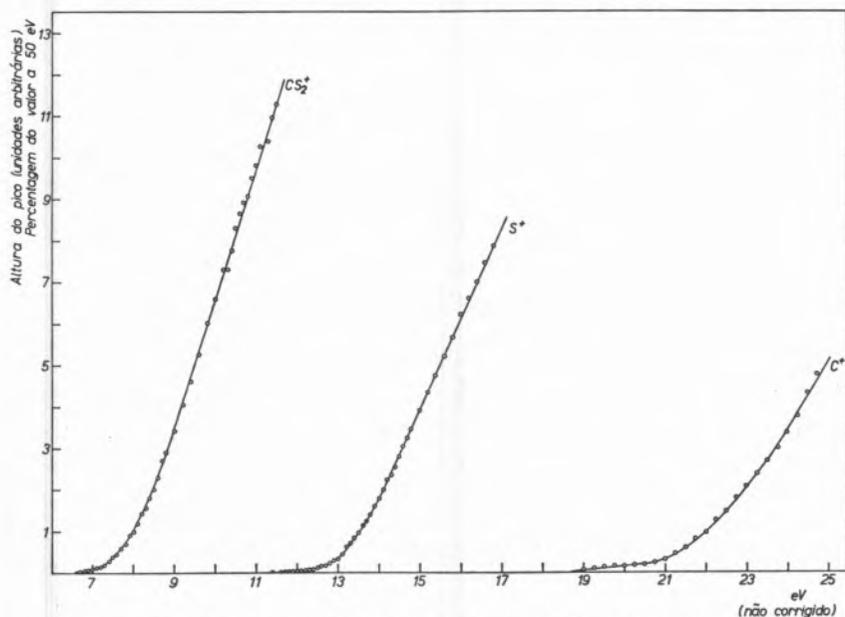


Fig. 1 — Curvas de ionização dos iões CS₂⁺, CS⁺ e S⁺.

a determinação de potenciais de ionização, por ser possível fazer baixar a energia dos electrões ionizantes até valores suficientemente baixos.

Para qualquer dos iões foi usado como referência um gás raro cuja curva de ionização foi traçada simultaneamente com a do ião em estudo, tendo sido ajustadas previamente as pressões do di-sulfureto de carbono e do gás raro de modo a darem a mesma altura de picos a 50 eV.

Fez-se baixar gradualmente a energia dos electrões de 0,1 eV em 0,1 eV, desde cerca de 20 eV até

a qual o ião se forma até cerca de 5 eV acima desse valor. Essas curvas, obtidas no presente trabalho, encontram-se reunidas na fig. 1.

Outro tanto se não pode dizer das curvas de ionização dos iões CS⁺ e S₂⁺ apresentadas na fig. 2, conjuntamente com a do ião Ar⁺ do argon. As duas primeiras apresentam características especiais, análogas entre si, com inflexões nítidas, no valor de alguns electrões volt acima do seu início, o qual foi por nós detectado para energias dos electrões bombardeantes muito mais baixas do que as que

são mencionadas na literatura, para qualquer dos processos de ionização a que o di-sulfureto de carbono tem sido sujeito.

Notemos antes de mais que, o facto das respectivas curvas de ionização apresentarem características análogas leva a admitir que o processo de

não pode ser obtido por simples cisão de uma ligação, tal como acontece com o ião CS^+ . É pouco provável que o S_2^+ seja um ião de rearranjo visto que a pressão na fonte de iões não é suficientemente elevada para favorecer esse processo, pelo menos em proporção que explique a sua abun-

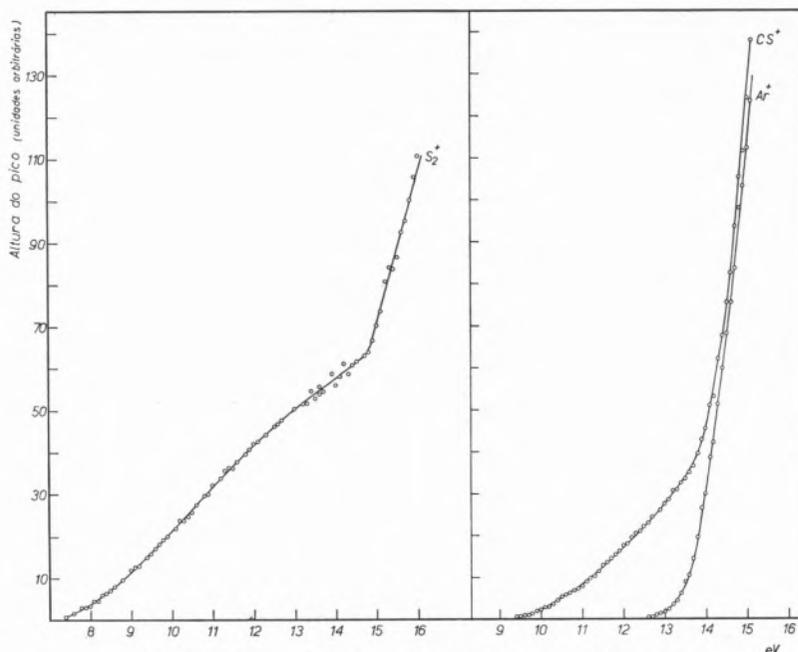


Fig. 2 — Curvas de ionização dos iões S_2^+ , CS^+ e Ar^+ .

formação destes dois iões deve obedecer a mecanismos análogos. No entanto, dado que a estrutura do di-sulfureto de carbono no seu estado fundamental é linear, da forma $S = C = S$, o ião S_2^+ , cuja abundância relativa no espectro de massa do sulfureto de carbono é pequena mas não desprezável, como se pode ver pela observação da tabela I,

Tabela I

Abundância relativa dos iões monopositivos di-sulfureto de carbono, normalizadas para o valor 100 do ião molecular

m/e	Ião	Abundância relativa
12	C^+	0,78
32	S^+	10,70
44	CS^+	13,68
64	S_2^+	1,27
76	CS_2^+	100,00

dância. Uma hipótese mais provável para explicar a sua formação consiste em admitir que, por impacto electrónico, a molécula neutra, ou o ião molecular, passaram a ter uma estrutura cíclica, havendo desse modo a possibilidade de se formarem os iões CS^+ e S_2^+ , embora com probabilidades diferentes. O facto do ião CS^+ ser muito mais abundante que o ião S_2^+ indicaria uma probabilidade menor de cisão de duas ligações C-S do que de uma ligação C-S e outra S-S, esta necessariamente muito mais fraca do que a primeira. A favor desta hipótese o facto de HERZBERG (10) mencionar que a estrutura do di-sulfureto de carbono num estado excitado não é linear mas angular, o que poderia favorecer a passagem de uma estrutura linear a uma estrutura em anel quando o composto é submetido à acção de electrões que possuem uma energia considerável.

Fazendo os diagramas semilogarítmicos das curvas de ionização, isto é, o gráfico do logaritmo da intensidade de um pico em função da energia dos

electrões ionizantes, observa-se, para o caso dos iões CS⁺ e S₂⁺, que resultam curvas que parecem corresponder à sobreposição de duas outras, como pode ver-se pelas figs. 3 e 4, pelo que há possibilidade de determinar dois valores diferentes correspondentes a limiares de ionização distintos, em qualquer dos dois casos.

A fim de determinar a energia correspondente a esses limiares, consideraram-se independentemente os dois ramos de cada uma das curvas, aplicando a cada um o método de determinação de potenciais de aparecimento considerado mais conveniente.

Para o ião CS⁺ foi tido em atenção o facto de que na respectiva curva semilogarítmica, existem duas zonas correspondentes ao início de cada um dos dois processos em estudo em que há paralelismo com a curva semilogarítmica do gás raro utilizado como gás calibrador, como se pode observar na fig. 3. Não houve dificuldade em recorrer aos métodos semilogarítmicos para calcular os potenciais de aparecimento, tendo-se verificado depois que os valores obtidos por esse processo estavam de acordo com os que podiam ser calculados pelo método da diferença extrapolada, aplicada a cada

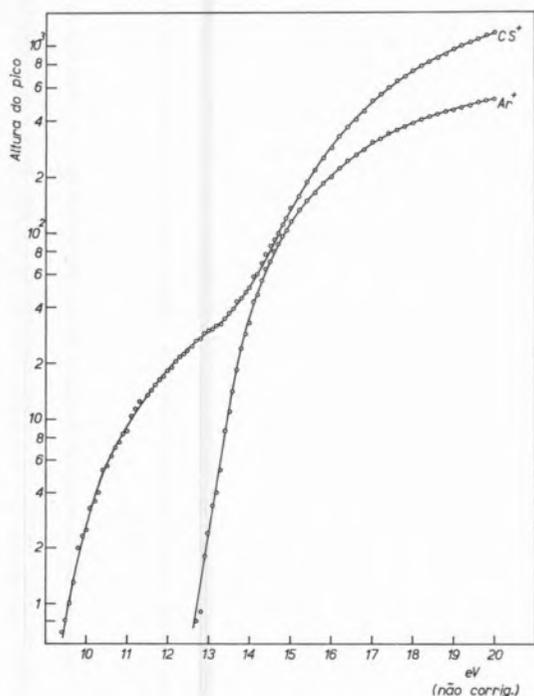


Fig. 3 — Diagrama dos logaritmos das alturas dos picos CS⁺ e Ar⁺ (gás de referência) em função da energia dos electrões.

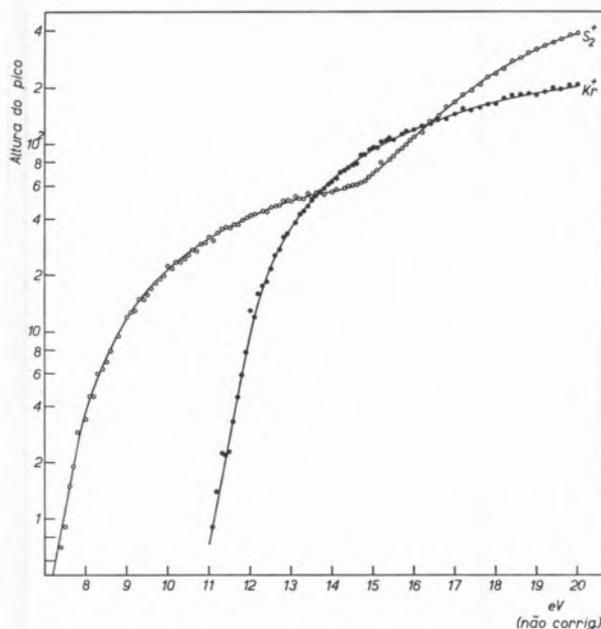


Fig. 4 — Diagrama dos logaritmos das alturas dos picos do ião S₂⁺ e Kr⁺ (gás de referência) em função da energia dos electrões.

uma das duas porções da curva de ionização em que há inclinações diferentes.

Quanto ao ião S₂⁺, conforme se pode observar pela respectiva curva semilogarítmica apresentada na fig. 4, só é possível recorrer aos métodos semilogarítmicos na parte inicial da curva e, aí, com grande segurança, dado que há uma porção apreciável da mesma que se apresenta paralela à do gás raro. Por isso se recorreu ao método de LOSSING (4) para calcular os valores mais baixos do limiar de ionização relativos a este ião. Quanto aos valores mais altos foram obtidos directamente das próprias curvas de ionização, uma das quais está representada na fig. 2, pelo método de extrapolação linear, utilizando o kripton como gás calibrador da escala de energias. Recorreu-se também a este método para calcular o valor do primeiro limiar verificando-se estar em boa concordância com os valores encontrados pelo método semilogarítmico.

Os valores obtidos encontram-se reunidos na tabela II, conjuntamente com os encontrados para os potenciais de aparecimento dos outros iões mencionados.

As curvas de ionização do ião CS⁺ obtidas por impacto electrónico e por foto-ionização por

MOMIGNY e DELWICHE (11) e por foto-ionização por DIBELER (13) não apresentam o ramo encontrado por nós abaixo do potencial de ionização que foi observado a cerca de 15 eV. Estes autores não fizeram também quaisquer determinações para o ião S_2^+ , pelo que não é possível estabelecer qualquer comparação para este ião. Contudo os valores por nós encontrados são previstos por CUTHBERT e colaboradores (14) usando, porém, um processo de espectrometria sequencial, e não simples impacto electrónico.

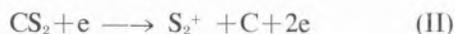
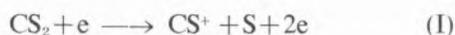
Por sua vez ELAND e DANBY (15) só apresentam resultados relativos ao ião molecular CS_2^+ e não a quaisquer outros iões fragmentos do di-sulfureto de carbono.

Tabela II

Calores de formação dos iões CS^+ e S_2^+

Ião	P.I. ou P.A. (eV)
CS_2^+	$10,09 \pm 0,03$
CS^+	$15, 6 \pm 0, 1$ $12, 5 \pm 0, 1$
S_2^+	$14, 9 \pm 0, 3$ $10, 2 \pm 0, 1$
C^+	$20, 0 \pm 0, 1$
S^+	$14,76 \pm 0,05$

Tentando interpretar os dois pares de valores de potenciais de aparecimento obtidos tanto para o ião CS^+ como para o ião S_2^+ , se eles correspondessem a dois estados excitados diferentes do ião, então o valor mais baixo deveria ser o verdadeiro potencial de aparecimento, correspondendo a um processo do tipo:



Contudo, usando os valores termoquímicos (16) dos calores de formação CS_2 , C e S, e considerando o potencial de aparecimento como a variação de entalpia do processo acima mencionado, se se calcular o calor de formação dos iões CS^+ e S_2^+ admitindo que os potenciais de aparecimento correspondem aos limiares de ionização mais baixos, verifica-se não haver concordância entre os valores

calculados e os respectivos valores termoquímicos (16) e (17). Refazendo os cálculos e admitindo que o processo acima mencionado corresponde aos limiares de ionização mais elevados, a concordância é boa entre os valores calculados e os valores termoquímicos dos calores de formação dos iões CS^+ ou S_2^+ , respectivamente. Isso leva a concluir que os verdadeiros potenciais de aparecimento destes iões se situam realmente numa zona de energias à volta dos 15 eV. Como consequência o aparecimento de iões CS^+ e S_2^+ a energias mais baixas deve ser devido a um processo diferente daquele que se observa a energias mais elevadas, e os valores respectivos não correspondem a verdadeiros potenciais de aparecimento.

Tabela III

Potenciais de ionização e de aparecimento dos iões monopositivos do di-sulfureto de carbono

Ião	Val. calculados		Val. termodinâmicos
	Limiares de ionização (eV)	ΔH_f° (eV mole ⁻¹)	ΔH_f° (eV mole ⁻¹)
CS^+	15,6	14,0	14,3
	12,5	21,0	
S_2^+	14,9	8,9	9,6
	10,2	14,1	

O calor de formação do ião CS^+ foi calculado subtraindo ao valor do potencial de aparecimento considerado, o calor de formação do enxofre e adicionando o calor de formação do di-sulfureto de carbono, isto é, a partir da seguinte expressão aplicada à equação (I).

$$PA(CS^+) \equiv \Delta H_r^\circ = \Delta H_f^\circ(CS^+) + \Delta H_f^\circ(S) - \Delta H_f^\circ(CS_2)$$

Para calcular o calor de formação do S_2^+ recorreu-se a uma expressão análoga, relativa à equação (II). Os valores calculados e os valores termodinâmicos correspondentes encontram-se reunidos na tabela III.

O valor 15,6 eV por nós encontrado para o potencial de aparecimento do ião CS^+ é um pouco mais baixo que o de DIBELER, que é 16,16 eV e que usou foto-ionização para o calcular. Tal como já

foi mencionando atrás, dado que foi utilizado por nós um método por impacto electrónico o nosso valor deveria ser pelo contrário mais elevado. MOMIGNY e DELWICHE contudo, apresentam dois valores muito próximos: um, 16,15 eV que corresponde ao de DIBELER e outro mais baixo 15,35 eV que corresponde ao encontrado no presente trabalho, interpretando este como sendo devido à formação de um par de iões, isto é, à formação de CS⁺ conjuntamente com S⁻. Note-se porém que, dado o valor da afinidade electrónica do enxofre, e se o valor de DIBELER é o verdadeiro potencial de ionização do ião CS⁺, a formação do par de iões terá de ser observada a uma energia mais baixa do que 15,35 eV, a menos que ela seja acompanhada de um excesso de energia, difícil de explicar, a não ser que o ião CS⁺ se encontre num estado excitado.

O aparecimento dos iões CS⁺ e S₂⁺ um pouco acima do potencial de ionização do di-sulfureto de carbono merece também a nossa atenção. Poderia talvez ser explicado por processos de predissociação.

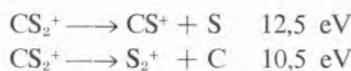
De acordo com os trabalhos de CHUPKA (18) sobre a interpretação de potenciais de ionização, quando um gás é bombardeado com electrões o que realmente se mede quando se traça uma curva de ionização é a quantidade relativa dos vários iões presentes alguns microsegundos após o impacto electrónico. Um espectrómetro de massa é capaz de detectar fenómenos de predissociação mesmo que eles necessitem de cerca de 10⁻⁵ segundos para serem observados, tempo elevado quando se considera que o mesmo fenómeno pode ser observado por espectroscopia de absorção dentro de 10⁻¹¹ segundos. Portanto a espectrometria de massa pode detectar fenómenos de predissociação que podem passar despercebidos em espectroscopia de absorção.

A formação dos iões CS⁺ e S₂⁺ a baixas energias poderia explicar-se por um fenómeno deste tipo. Na realidade pode acontecer que, como consequência do impacto electrónico sobre a molécula do di-sulfureto de carbono, esta seja excitada para um nível vibracional elevado do estado fundamental do ião pai, de modo a ficar acima do primeiro limite de dissociação, permitindo assim que se verifique uma predissociação (10), tal como foi

observado por HIPPLE e CONDON (19) para o caso do butano.

ELAND e DANBY (15) mostraram, por espectroscopia de foto-electrões, a existência de estados excitados do ião CS₂⁺ a 14,47 eV que correspondem a estados espectroscopicamente conhecidos, respectivamente, ²Σ_u e ²Σ_g. Por seu lado TURNER (20) refere a existência dum outro estado iónico a 12,36 eV que parece corresponder ao estado ²I_u, o qual, porém, não é conhecido espectroscopicamente. Qualquer um destes estados poderia levar à formação dos iões CS⁺ e S₂⁺ à custa duma predissociação. Bastaria portanto que houvesse uma transição vertical para um estado excitado do ião molecular de modo a ele ficar com uma energia próxima do valor para o qual a curva (ou superfície) de energia potencial do estado fundamental do ião se cruzasse com uma curva (ou superfície) repulsiva do mesmo, sendo permitida uma transição não radiactiva para este estado, que iria conduzir a uma dissociação, a energia mais baixa do que a que corresponde ao limite de dissociação da molécula em dois fragmentos. Este processo pode conduzir à formação de iões com uma energia cinética considerável, tal como é posta em evidência por CHUPKA (18).

Admitindo então que a formação dos iões nesta zona de energias pode ser traduzida pelos seguintes esquemas:



se agora se calcularem de novo os calores de formação dos iões CS⁺ e S₂⁺ supondo que a variação de entalpia do processo corresponde às energias indicadas, encontra-se para o ião CS⁺ um valor mais elevado que o valor termoquímico já mencionado, podendo a diferença ser atribuída a um excesso de energia, por exemplo, sob a forma de energia cinética. Para o ião S₂⁺ o valor calculado e o valor termoquímico coincidem praticamente, pois a diferença entre os dois é da ordem de grandeza dos erros experimentais.

Para verificar a existência de uma predissociação, será necessário conhecer a posição relativa exacta das superfícies de energia potencial para o CS₂ e para o CS₂⁺, cujo estudo não está ainda feito.

Mas dado que em prosseguimento da investigação da ionização e dissociação em fase gasosa do di-sulfureto de carbono por impacto electrónico, foram observadas várias transições meta-estáveis (21), cujo estudo está em vias de conclusão, deve ser possível, muito em breve, dispor de dados suficientes que eventualmente permitam decidir sobre a interpretação a dar ao aparecimento dos iões CS^+ e S_2^+ a energias tão baixas como as que foram observadas no presente trabalho.

BIBLIOGRAFIA

1. Smith, P. T., *Phys. Rev.* **36**, 1293 (1930).
2. Honig, R. E., *J. Chem. Phys.*, **16**, 105 (1948).
3. Warren, J. W., *Nature*, **165**, 810 (1950).
4. Lossing, F. P., Tickner, A. W. e Bryce, W. A., *J. Chem. Phys.*, **19**, 1254 (1951).
5. Fox, R. E., Hickam, W. M., Kjeldaas, T. e Grove, D. J., *Phys. Rev.*, **84**, 859 (1951).
6. Smyth, H. D., *Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A*, **102**, 283 (1922).
7. Clark, E. M., *Can. J. Phys.*, **32**, 764 (1954).
8. Morrison, J. D., *J. Chem. Phys.*, **39**, 200 (1963).
9. Beynon, J. H., «Mass Spectrometry and its Applications to Organic Chemistry», Elsevier Pub. Company, London, 1960.
10. Herzberg, G., «Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic Spectra and Electronic Structure of Polyatomic Molecules», Van Nostrand, New Jersey, 1967.
11. Momigny, J. e Delwiche, J., *J. Chem. Phys.*, **65** (7), 1213 (1968).
12. Collin, J. E. e Natalis, P., *J. Mass Spectr. Ion Phys.*, **1** (2), 121 (1968).
13. Dibeler, V. H. e Walker, J. A., «Advances in Mass Spectrometry», Vol. 4, Ed. E. Kendrick, The Institute of Petroleum, London, 1968.
14. Cuthbert, J. et al., *J. Phys. B (Proc. Phys. Soc.), Ser. 2*, **1** (1), 62 (1968).
15. Eland, J. H. D. e Danby, C. J., *J. Mass Spectr. Ion Phys.*, **1**, 111 (1968).
16. Vedenejev, V. I., Gurvich, L. V., Kondratiev, V. N., Medvedev, V. A. e Frankevich, Y. L., «Bond Energies, Ionization Potentials and Electron Affinities», Edward Arnold, London, 1966.
17. Franklin, J. L., Dillard, J. G., Rosenstock, H. M., Herron, J. T., Draxl, K. e Field, F. H., «Ionization Potentials Appearance Potentials, and Heats of Formation of Gaseous Positive Ions», NSRDS-NBS 26, Washington, D. C., 1969.
18. Chupka, W. A., *J. Chem. Phys.*, **10** (1), 191 (1959).
19. Hipple, J. A. e Condon, E. U., *Phys. Rev.*, **68**, 54 (1945).
20. Turner, D. W. e May, D. P., *J. Chem. Phys.*, **46**, 1156 (1967).
21. Ferreira, M. A. Almoester, Trabalho a publicar.

ABSTRACT

The molecule of carbon disulphide is studied by mass spectrometry. The ionization potential of the molecular ion and the appearance potentials of all single charged fragment ions are determined by an electron impact process, and compared with some already known values. For the ions CS^+ and S_2^+ thresholds of ionization were found which are lower than the corresponding appearance potentials, as shown by thermodynamic calculations. Some aspects connected with the dissociation of carbon disulphide in gaseous phase which have not been mentioned before are discussed.

P. BRITO CORREIA

M. H. SÁ DA BANDEIRA

H. M. NOVAIS

Laboratório de Física e Engenharia Nucleares
Sacavém — Portugal



ESTUDO CINÉTICO DE COPOLIMERIZAÇÃO DE METACRILATO DE METILO NA FASE GASOSA SOBRE POLI-ETILENO IRRADIADO

Estudou-se a copolimerização de vapor de metacrilato de metilo sobre pó de poli-etileno irradiado. Com base em determinações de ressonância paramagnética electrónica e medidas de adsorção foi analisada a cinética da reacção e proposto um modelo para a interpretação do mecanismo. Os resultados obtidos permitem concluir que a utilização conjunta das medidas de adsorção e EPR pode vir a ter muito interesse na análise das reacções de copolimerização.

1 — INTRODUÇÃO

Submeteu-se à radiação γ de uma fonte de cobalto-60, poli-etileno em pó previamente evacuado a 10^{-3} mm Hg. Após irradiação, o poli-etileno foi posto em contacto com vapor de metacrilato de metilo, tendo os radicais formados sob radiação reagido e dado lugar à formação de polimetacrilato de metilo.

A copolimerização do metacrilato de metilo foi seguida por ressonância paramagnética electrónica (RPE) que permitiu medir as concentrações dos radicais associados ao poli-etileno e dos radicais associados ao metacrilato de metilo ao longo da copolimerização, que teve lugar num dispositivo de volume constante e termostaticado.

Verificou-se que a maior parte da reacção tinha lugar no intervalo de 20 minutos que se seguia à introdução do vapor de metacrilato de metilo.

Existem alguns trabalhos sobre a copolimerização de monómeros na fase líquida sobre poli-etileno (1, 6), em que se dedica especial atenção à alteração de propriedades do produto obtido e não à cinética e mecanismo reaccional.

A utilização do monómero no estado gasoso em lugar de líquido tem a vantagem de possibilitar uma determinação da concentração de radicais associados ao copolímero em formação por EPR, o que não nos foi possível realizar em fase líquida nem é do nosso conhecimento que tenha sido conseguido (7).

O estudo da reacção em fase gasosa pelas técnicas clássicas de adsorção apresenta também vantagens sobre os métodos usados em estudos em fase líquida. Com efeito, a extracção por solventes do copolímero formado, utilizada neste último caso, não permite atingir o rigor e a reprodutibilidade das medidas de pressão efectuadas quando se trabalha em fase gasosa.

2 — DESCRIÇÃO DO MÉTODO EXPERIMENTAL

Usaram-se como reagentes poli-etileno em pó da marca BDH, purificado por aquecimento em refluxo com pentano e metacrilato de metilo da marca BDH, purificado por sucessivas destilações a pressão reduzida.

Na fig. 1 apresenta-se a parte central do dispositivo para medidas de adsorção.

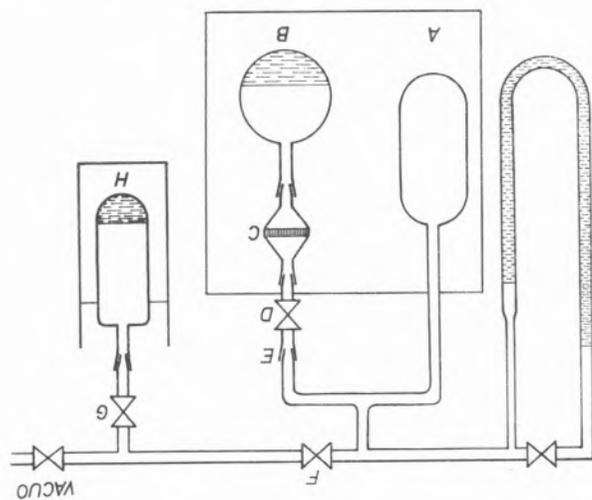


Fig. 1 — Esquema do aparelho para medida de sorções.

O poli-etileno é pesado e colocado no balão B, o qual se encontra separado do resto do aparelho por uma placa porosa C, que evita a saída dos grãos mais finos do poli-etileno na altura em que se começa a evacuar.

Depois de evacuado o aparelho até 10^{-3} mm Hg, enche-se com azoto, e evacua-se de novo, de tal modo que a pressão parcial de oxigénio seja inferior a 10^{-6} mm Hg. O azoto é introduzido pela entrada G, na ausência do balão H.

Então fecha-se a torneira D e o conjunto BCDE é introduzido na bomba de Co^{60} de modo a receber uma dose de radiação de cerca de 3 Mrad.

Depois da irradiação o conjunto BCDE é ligado ao resto do aparelho. Introduce-se então o balão H que contém metacrilato de metilo líquido que, depois de desgasificado por congelações e descongelações sucessivas com ar líquido em vácuo, se introduz sob a forma de vapor no recipiente A, mantendo a torneira D fechada.

Nos instantes que antecedem a contagem dos tempos o balão A contém portanto metacrilato de metilo, a uma pressão inferior à tensão de vapor à temperatura do termostato, representado por um rectângulo na fig. 1.

As torneiras F e D encontram-se fechadas e o balão B está em vácuo.

No início da contagem dos tempos, a torneira D é aberta. Depois de uns segundos de oscilações do mercúrio é possível seguir a diminuição de pressão.

Verificou-se num ensaio em branco que o apiezon usado para lubrificar os esmerilados não interactuava com o metacrilato de metilo.

As determinações por RPE foram feitas com um aparelho Varian V-4502-04 utilizando o dispositivo da fig. 2. Este dispositivo é constituído por um tubo IJK, cujo ramo I é de quartzo. Este tubo está ligado a uma peça L, cuja finalidade é impedir que o pó de poli-etileno inicialmente em K se espalhe pelo aparelho quando se faz o vácuo. Para isso L tem uma placa porosa, análoga à C da fig. 1.

A torneira M permite fechar o conjunto IJKL depois de evacuado a 10^{-3} Torr, e submeter assim o poli-etileno à radiação.

Para evacuar este conjunto utilizamos o dispositivo indicado na fig. 1, do qual se retiram as peças BCD de modo a poder ligar o esmerilado E ao dispositivo IJKLM.

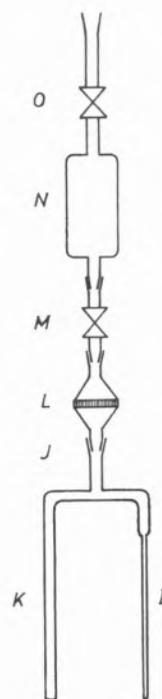


Fig. 2 — Esquema da célula de medida utilizada no espectrómetro RPE.

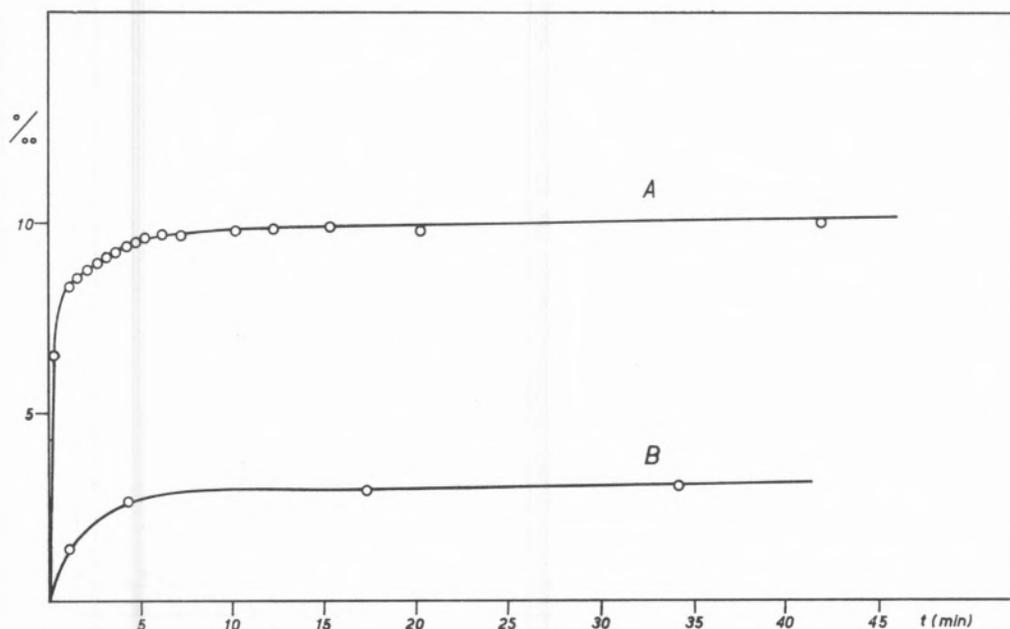


Fig. 3 — Curvas experimentais de sorção. A curva A refere-se ao poli-etileno irradiado e a B ao poli-etileno não irradiado. Em ordenadas apresentam-se permilagens de aumento de massa.

A seguir à irradiação, o tubo I é aquecido com um maçarico, para eliminar os centros paramagnéticos criados. Depois de arrefecido, o poli-etileno irradiado é transferido de K para I.

Novamente com o auxílio do dispositivo representado na fig. 1, o balão N é cheio de vapor de metacrilato de metilo, e o conjunto indicado na fig. 2 é montado no espectrómetro EPR, de modo que o tubo I fique na célula de medida.

Quando se inicia a contagem dos tempos, a torneira M é aberta, de modo que o metacrilato de metilo entre em contacto com o polímero irradiado.

3 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS OBTIDOS

Nos ensaios de adsorção foi medida a diminuição de pressão ao longo do tempo e em função dela calculou-se a massa de metacrilato de metilo adsorvida por uma determinada massa de poli-etileno. Os resultados são indicados na fig. 3, respectivamente para poli-etileno irradiado e não irradiado. Verificámos ainda que o metacrilato de metilo adsorvido em poli-etileno não irradiado passava totalmente à fase gasosa desde que se fizesse o vácuo durante umas horas, o que não acontecia no poli-etileno antes e depois das operações consideradas. Parece-nos portanto poder concluir que só tem

lugar quimi-adsorção no caso do poli-etileno irradiado, o que aliás está de acordo com o estudo em ressonância paramagnética electrónica.

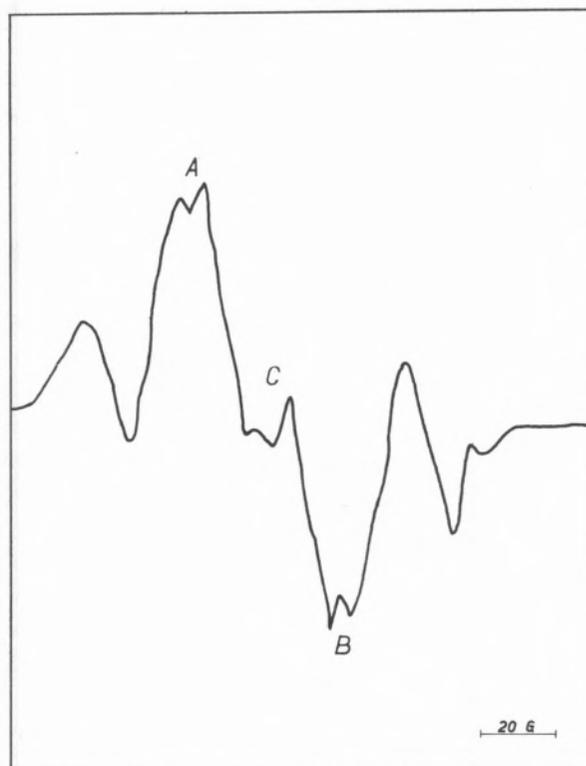


Fig. 4 — Espectro RPE de poli-etileno irradiado.

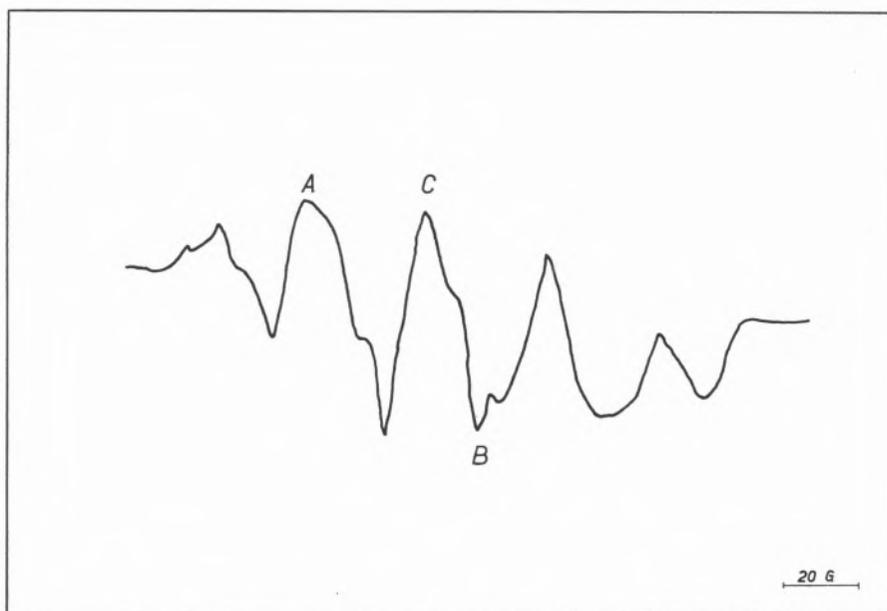


Fig. 5 — Espectro RPE de poli-etileno irradiado ao fim de 5 minutos de contacto com metacrilato de metilo.

É de admitir que uma certa quantidade de metacrilato de metilo esteja só fisicamente adsorvido, sobre o poli-etileno irradiado mas não é evidentemente possível calcular-se essa quantidade por diferença entre as curvas da fig. 3, visto que as sorções química e física não são necessariamente aditivas.

O estudo por ressonância paramagnética electrónica consistiu na determinação de espectros em períodos de 2 em 2 minutos, como se indica nas figs. 4, 5, 6 e 7. Na fig. 4 representa-se o espectro de poli-etileno irradiado, que é simétrico e não apresenta nenhuma linha no centro. Na fig. 5 encontra-se o espectro de polimetacrilato de metilo irradiado, que em princípio corresponderá a radicais idênticos aos que explicam a formação de cadeias de poli-meacrilato de metilo sobre poli-etileno irradiado. O espectro é também simétrico, apresentando uma linha de amplitude considerável no centro. Nas figs. 5, 6 e 7 representam-se os espectros obtidos ao longo da reacção de copolimerização. As amplitudes das duas riscas laterais A e B foram atribuídas ao poli-etileno, a amplitude da risca central C ao metacrilato de metilo. Estas amplitudes encontram-se representadas em função do tempo na fig. 9 numa escala arbitrária e deverão ser consideradas como uma medida das concentrações dos radicais respectivos, em primeira aproximação (7).

Por comparação dos valores obtidos por EPR e por quimisorção verificamos que o desaparecimento de radicais no poli-etileno irradiado acompanha a sorção, confirmando assim tratar-se de uma reacção química.

Os radicais do poli-etileno, tal como os radicais de metacrilato de metilo copolimerizado desaparecem em contacto com o ar.

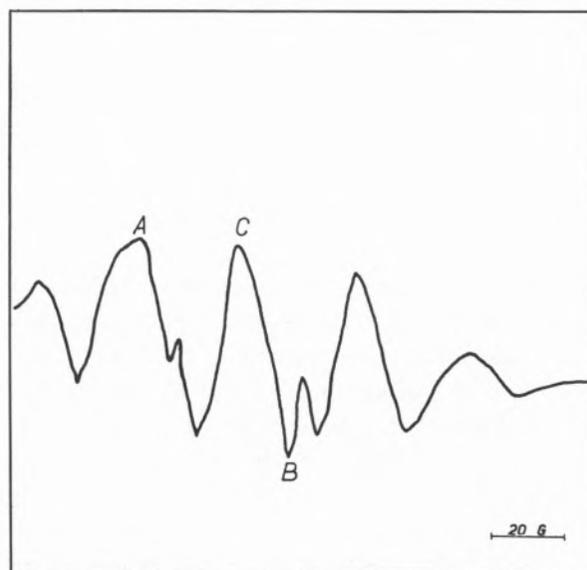


Fig. 6 — Espectro RPE de poli-etileno irradiado ao fim de 10 minutos de contacto com metacrilato de metilo.

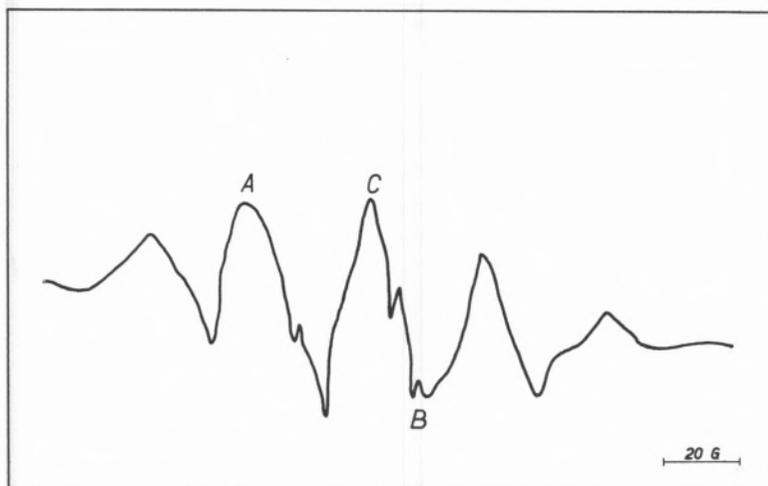


Fig. 7 — Espectro RPE de poli-etileno irradiado ao fim de 15 minutos de contacto com metacrilato de metilo.

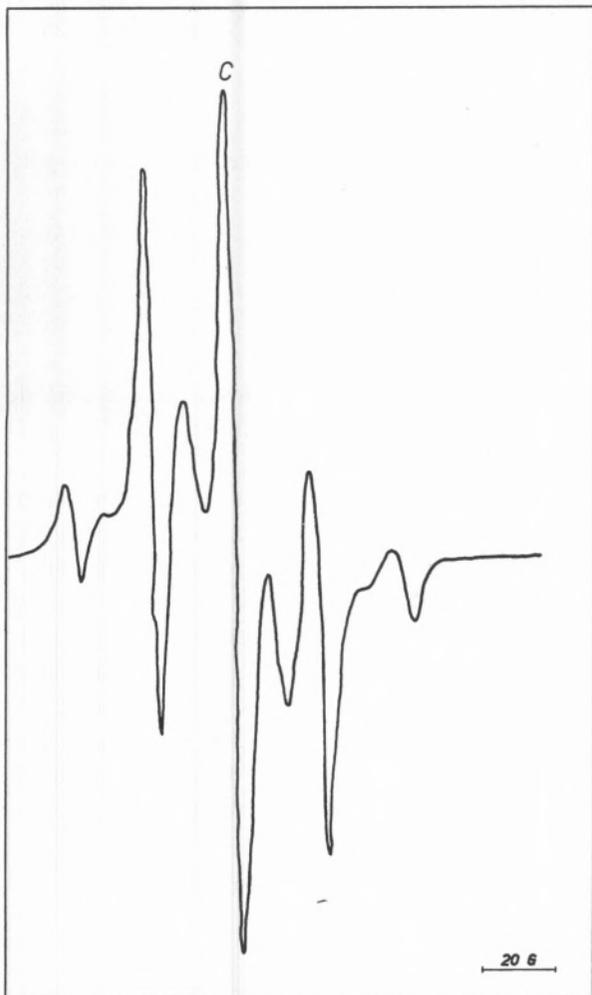


Fig. 8 — Espectro de polimetacrilato de metilo irradiado.

4 — INTERPRETAÇÃO CINÉTICA

Para interpretar os resultados obtidos, admitimos que o poli-etileno era constituído por grãos, cuja área específica pode ser determinada pelo método de Brunnaue - Emmet - Teller (BET) (8, 9). Embora seja de admitir que a área útil para a copolimerização seja menor do que a de BET, visto que as moléculas de metacrilato de metilo são maiores do que as de azoto, nós não podemos facilmente calcular a diferença entre as duas e preferimos adoptar a aproximação de supô-las iguais.

Pelo facto dos radicais existentes no poli-etileno irradiado desaparecerem em poucos minutos logo que entram em contacto com o ar, admitimos que, por difusão intramolecular, aqueles radicais tenham fácil acesso à superfície interfase.

Então, as equações químicas que traduzem o processo serão:



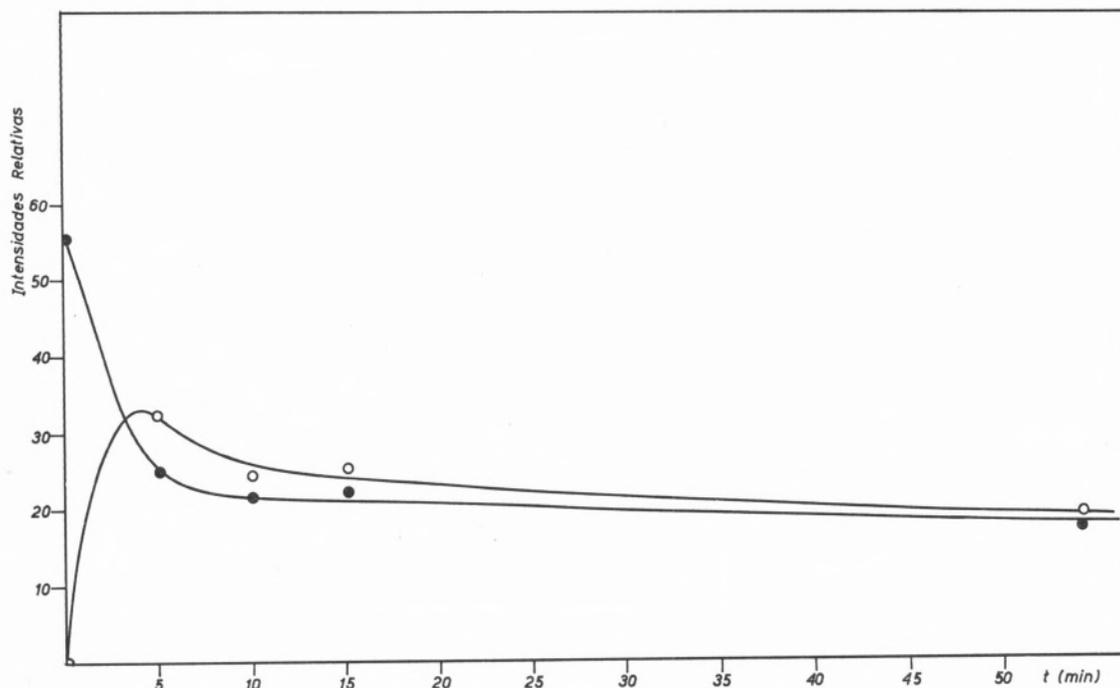
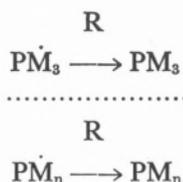
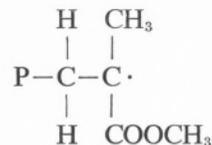


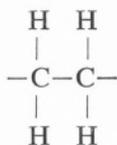
Fig. 9—Concentração em radicais de poli-etileno e metacrilato de metilo em função do tempo.



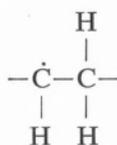
(3) e $\dot{\text{P}}\text{M}$ o radical correspondente ao início da polimerização



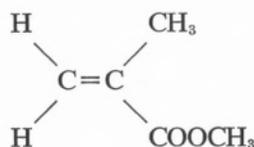
em que P é uma unidade monomérica das cadeias de poli-etileno:



e $\dot{\text{P}}$ um radical associado a esta unidade



M representa uma molécula de metacrilato de metilo



$\dot{\text{P}}\text{M}_n$ são os radicais associados a uma cadeia de polimetacrilato de metilo copolimerizada sobre poli-etileno.

Nas reacções 3 consideramos o desaparecimento de radicais propagadores da cadeia por interacção com uma molécula ou radical representado genericamente por R. Parece-nos plausível admitir tratar-se duma reacção de primeira ordem nas espécies PM_1 , visto estas moléculas se encontrarem distribuídas sobre uma superfície, mais ou menos separadas umas das outras, sendo portanto reacções devidas a choques do tipo $\text{PM}_1 + \text{PM}_1$ pouco prováveis. Uma reacção de segunda ordem seria consequentemente de pôr de parte.

As equações cinéticas do processo serão:

$$\frac{d}{dt} (\dot{\text{P}}) = -K (\dot{\text{P}}) \quad (4)$$

$$\frac{d}{dt} (\text{PM}) = K (\dot{\text{P}}) - K' (\text{PM}) - K'' (\text{PM})$$

$$\frac{d}{dt} (\dot{PM}_2) = K' (\dot{PM}) - K' (\dot{PM}_2) - K'' (\dot{PM}_2) \quad (5)$$

$$\frac{d}{dt} (\dot{PM}_3) = K' (\dot{PM}_2) - K' (\dot{PM}_3) - K'' (\dot{PM}_3)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\frac{d}{dt} (\dot{PM}_n) = K' (\dot{PM}_{n-1}) - K'' (\dot{PM}_n)$$

e ainda

$$\frac{d}{dt} (PM_i) = K'' (PM_i) \quad i=1, \dots, n \quad (6)$$

Nestas equações suposemos que a concentração de metacrilato de metilo na fase gasosa era constante no intervalo de tempo considerado, e portanto incorporámos o seu valor no das constantes cinéticas K , K' e K'' .

Além disso admitimos que a equação 1 tem a constante K , as equações 2 a constante K' e 3 a constante K'' . Parece-nos plausível admitir uma única constante para todas as reacções 2, visto o comportamento dum radical situado no extremo duma cadeia de polimetacrilato ser independente do comprimento da cadeia.

Se fizermos

$$c = (\dot{P}) \quad (7)$$

a equação 4 escreve-se

$$\frac{dc}{dt} = -Kc \quad (8)$$

que integrada dará

$$c = c_0 e^{-Kt} \quad (9)$$

em que c_0 é a concentração inicial no radical \dot{P} .

Adicionando agora as equações 5 e fazendo:

$$c_1 = \sum_{i=1}^n (\dot{PM}_i) \quad (10)$$

virá

$$\frac{dc_1}{dt} = Kc - K''c_1 \quad (11)$$

onde c_1 é o número de moléculas PM_1 por unidade de área de poli-etileno.

A equação 11 terá então como solução:

$$c_1 = \frac{Kc_0}{K'' - K} (e^{-Kt} - e^{K''t}) \quad (12)$$

Ficamos assim com os valores de c e c_1 correspondentes às concentrações de radicais de poli-etileno e polimetacrilato de metilo, obtidos experimentalmente por RPE e representados na fig. 9. Para encontrar o número de moles de metacrilato de metilo adsorvidas sobre o poli-etileno, multipliquemos as equações 5 por 1, 2, 3, ..., n , respectivamente:

$$\frac{d}{dt} (\dot{PM}) = K (\dot{P}) - K' (\dot{PM}) - K'' (\dot{PM})$$

$$\frac{d}{dt} 2(\dot{PM}_2) = 2K' (\dot{PM}) - 2K' (\dot{PM}_2) - 2K'' (\dot{PM}_2)$$

$$\frac{d}{dt} 3(\dot{PM}_3) = 3K' (\dot{PM}_2) - 3K' (\dot{PM}_3) - 3K'' (\dot{PM}_3)$$

$$\dots\dots\dots$$

$$\frac{d}{dt} n (\dot{PM}_n) = nK' (\dot{PM}_{n-1}) - nK'' (\dot{PM}_n) \quad (13)$$

e somemos, obtendo-se então:

$$\frac{dc'}{dt} = Kc + K'c_1 - K''c' \quad (14)$$

Representamos por

$$c' = \sum_{i=1}^n i(\dot{PM}_i) \quad (15)$$

o número de moles de metacrilato que constituem cadeias contendo um electrão desemparelhado, por unidade de área de poli-etileno.

A c' temos agora que adicionar o número de moles c'' de metacrilato que constituem cadeias não radicalares, por unidade de área, para depois calcular o número total de moles de metacrilato de metilo adsorvidos na unidade de área.

$$c_2 = c' + c'' \quad (16)$$

Para isso multipliquemos as equações 6 por i e some-mos, resultando:

$$\frac{dc''}{dt} = K''c' \quad (17)$$

em que fizemos

$$c'' = \sum_{i=1}^n i (\text{PM}_i) \quad (18)$$

Adicionando 14 com 17 resulta

$$\frac{dc_2}{dt} = Kc + K'c_1 \quad (19)$$

cujas integrações fornece

$$c_2 = \frac{-K'' + K - K'}{K'' - K} c_0 (e^{-Kt} - 1) - \frac{K'Kc_0}{K'' - K} (e^{-K't} - 1) \frac{1}{K''} \quad (20)$$

A curva c_2 deverá coincidir com a curva experimental A da fig. 3 correspondente ao poli-etileno irradiado.

Por comparação das curvas das figs. 3 e 9 com as equações 9, 12 e 20 é possível calcular as constantes cinéticas K , K' e K'' , o que nos permitirá comprovar a validade do modelo.

Para realizar este cálculo precisamos de conhecer c_0 , a concentração inicial em radicais de poli-etileno, cuja determinação está actualmente a ser efectuada no nosso laboratório.

A equação 5 só é válida até ao instante em que toda a área disponível do poli-etileno fica obstruída pelas cadeias de metacrilato de metilo, e portanto a reacção 1 deixa de ter lugar. De facto as moléculas do vapor de metacrilato de metilo deixarão de ter acesso à superfície do poli-etileno.

Verifica-se então que a reacção passa a ter lugar unicamente por crescimento das cadeias já existentes de polimetacrilato de metilo.

Comparando as figs. 3 e 9 verifica-se que a variação da concentração de radicais se detém muito aproximadamente ao fim de 10 minutos, simultaneamente também com a adsorção de metacrilato de metilo, o que permite concluir que a reacção praticamente chega ao fim logo que a superfície do polietileno fica obstruída.

Podemos, portanto, admitir como boa aproximação que a cada radical desaparecido do poli-etileno corresponderá uma cadeia de polimetacrilato. Haverá certamente radicais de poli-etileno que não chegam a originar cadeias de polimetacrilato, devido à obstrução referida.

Dividindo a massa total de metacrilato adsorvida pelo número de radicais de poli-etileno que desapareceram é então possível determinar o comprimento médio de cada cadeia de polimetacrilato. Conhecendo a área de BET poderemos análogamente calcular o número de cadeias por unidade de área de BET.

Embora a interpretação dos resultados obtidos seja feita segundo um modelo aproximado, permite-nos tirar algumas conclusões sobre a possível estrutura do filme de copolímero formado, que em trabalhos seguintes esperamos relacionar com outras propriedades físicas e químicas do copolímero.

BIBLIOGRAFIA

1. Chapiro, A., *J. Polymer Sci.*, **29**, 321 (1958).
2. Furuhashi, A., Mukozaka, H. e Matzuo, H., *J. Appl. Polymer Sci.*, **12**, 2201 (1969).
3. Chapiro, A., «Radiation Chemistry of Polymeric Systems», Interscience, New York, 1962.
4. Ballantine, D. S., Glines, A., Adler, G. e Matz, D. J., *J. Polymer Sci.*, **39**, 419 (1959).
5. Tamura, N., Tachibana, H., Takamatsu, T. e Shinchara, K., *Rept. Progr. Polymer Phys. Japan*, **6**, 269 (1963). Tamura, N., Tachibana, H., Takamatsu, T. e Shinchara, K., *Rept. Progr. Polymer Phys. Japan*, **6**, 273 (1963).
6. Shinchara, Y. e Tomioka, K., *J. Polymer Sci.*, **44**, 195 (1960).
7. Seguchi, T. e Tamura, N., «Symposium on the Utilization of Large Radiations Sources and Accelerators in Industrial Processing», IAEA/SM 123/25, Vienna, 1969.
8. Brunnauer, S., Emmett, P. H. e Teller, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **60**, 309 (1938).
9. Brunnauer, S., «The Adsorption of Gases and Vapors», Vol. 1, Princeton Univ. Press, Princeton, 1943.

ABSTRACT

Copolymerization of methyl metacrylate in the gaseous phase with gamma — irradiated polyethylene powder is studied. The kinetic of this reaction is analysed in the base of EPR spectra and absorption measurements and a model is proposed to interpret the reaction mechanism. Actual results allow the conclusion that EPR and absorption data together may be very helpful in the analysis of copolymerizations.

J. DE O. CABRAL

M. F. CABRAL

Laboratório Ferreira da Silva
Faculdade de Ciências
Porto



CIANATO, ISOTIOCIANATO E SELENOCIANATOCOM- PLEXOS DE COBALTO (II) COM 4-AMINOPIRIDINA⁽¹⁾

Descreve-se a preparação e caracterização de sete complexos do tipo $Co(NCY)_2(x-NH_2py)_2$ ($Y=O,S,Se$; $x=2,3,4$; $py=$ piridina). Os complexos de 4-aminopiridina mostram certas particularidades nas suas propriedades; apresenta-se uma tentativa de explicação, invocando efeitos de volume dos ligandos e empacotamento nos sólidos cristalinos.

1 — INTRODUÇÃO

Num trabalho anterior (1) abordou-se a questão das ligações entre iões de metais de transição e núcleos piridínicos, particularmente no que respeitava à capacidade aceitadora π de 3 e 4-alquilpiridinas. Os dados obtidos não foram considerados suficientes e, por isso, anunciou-se a intenção de usar outros derivados da piridina com substituintes, como $-CN$ e $-NH_2$, tendo efeitos mesomérico e indutivo mais pronunciados do que os dos alquilos. O grupo $-NH_2$, com um efeito mesomérico $+M$ e um efeito indutivo $-I$ (2), afecta a densidade electrónica no N heterocíclico de formas diferentes, conforme está na posição 2, 3 ou 4. Cálculos teóricos (3), (4) confirmam os resultados experimentais de a ordem decrescente daquela densidade electrónica ser



No decurso do estudo (5) de complexos pseudotetraédricos do tipo $[CoX_2(n-NH_2py)_2]$ ($X=Cl^-, Br^-, I^-$ e NCS^- ; $n=2, 3$ e 4) notou-se que o comportamento de 4-aminopiridina era diferente das restantes quando $X=NCS^-$. O complexo tinha cor roxa no estado sólido e cor azul em solução, com as correspondentes diferenças nos espectros electrónicos. No entanto, os isotiocianatocomplexos com 2 e 3-aminopiridina eram azuis, quer no estado sólido quer em solução, e todos os halocomplexos que foi possível preparar tinham um comportamento perfeitamente normal.

Seria lógico esperar que ligandos aniónicos, mais parecidos com o NCS^- do que os halogenetos, como NCO^- e NCS^- , tivessem comportamento idêntico ao do NCS^- , o que, de facto, se verificou e será relatado neste trabalho.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES

Utilizaram-se os reagentes mais puros existentes no mercado que se purificaram, sempre que necessário, por métodos convencionais.

(¹) Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa, em Abril de 1970.

Os solventes foram desidratados primeiro com Na_2SO_4 anidro e, depois, com Molecular Sieves 4 A.

2.2 — PREPARAÇÃO DOS ISOTIOCIANATO-COMPLEXOS

Foram preparados, em etanol anidro, pelo seguinte processo geral: a uma solução com x moles de $\text{Co}(\text{NCS})_2$ juntou-se, a cerca de 60°C , uma solução com $2x$ (+10% de excesso) moles de aminopiridina e filtrou-se qualquer precipitado que por ventura surgisse. Deixou-se arrefecer, isolaram-se os cristais obtidos por filtração com vazio e purificaram-se por recristalização de etanol anidro. Os cristais foram secos ao ar sobre papel de filtro.

Resultados obtidos:

		Co %
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(2-\text{NH}_2\text{py})_2]$	azul	16,17
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(3-\text{NH}_2\text{py})_2]$	azul arroxeadado	16,16
$[\text{Co}(\text{NCS})_2(4-\text{NH}_2\text{py})_2]$	roxo	16,25

(valor teórico: 16,18 %)

2.3 — PREPARAÇÃO DOS CIANATOCOMPLEXOS

Foram preparados pelo seguinte processo geral: dissolveram-se x moles de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $2x$ moles de KOCN numa mistura, em partes iguais, de etanol anidro e água. Aqueceu-se a cerca de 60°C , juntaram-se $2x$ moles de aminopiridina, dissolvida em etanol anidro, e filtrou-se. Por evaporação do filtrado, obtiveram-se cristais que se trataram como no caso anterior.

Resultados obtidos:

		Co %
$[\text{Co}(\text{NCO})_2(2-\text{NH}_2\text{py})_2]$	azul	17,81
$[\text{Co}(\text{NCO})_2(3-\text{NH}_2\text{py})_2]$	azul arroxeadado	17,85
$[\text{Co}(\text{NCO})_2(4-\text{NH}_2\text{py})_2]$	roxo	17,76

(valor teórico: 17,80 %)

2.4 — PREPARAÇÃO DO SELENOCIANATO-COMPLEXO

Só se conseguiu obter o selenocianatocomplexo correspondente à 4-aminopiridina; usou-se, como

solvente, etanol anidro que ficou vários dias em contacto com Na_2SO_3 . O processo de preparação que deu melhores resultados foi o seguinte: misturou-se uma solução de x moles de $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com uma solução de $2x$ moles de KNCSe , aqueceu-se a cerca de 60°C e filtrou-se (o resíduo é KNO_3). Ao filtrado, quente, adicionou-se uma solução com $2x$ moles de 4-aminopiridina, deixou-se arrefecer ao abrigo da luz e filtraram-se os cristais roxos obtidos, que se secaram ao ar, sobre papel de filtro, também ao abrigo da luz.

Resultado obtido:

		Co %
$[\text{Co}(\text{NCSe})_2(4-\text{NH}_2\text{py})_2]$	roxo azulado	12,80

(valor teórico: 12,89 %)

2.5 — MOMENTOS MAGNÉTICOS

Os momentos magnéticos foram obtidos, a 25°C , pelo método de Gouy, utilizando uma balança fabricada por Newport Instruments. Empregou-se, como padrão, $[\text{HgCo}(\text{NCS})_4]$ e fez-se a correcção quanto ao diamagnetismo à custa das constantes de PASCAL (6). Como não se dispunha do valor para o NCSe^- , fez-se uma estimativa a partir do valor de NCS^- , subtraindo-lhe o correspondente a um átomo de S e somando o correspondente a um átomo de Se.

2.6 — ESPECTROS ELECTRÓNICOS

Foram obtidos num espectrofotómetro Unicam S P 700 C.

Para os espectros de sólidos, utilizou-se uma pasta do composto com Nujol, segundo o método de LEE, GRISWOLD e KLEINBERG (7).

Os espectros de soluções foram obtidos usando nitrometano como solvente. Para impedir decomposição por solvatação, adicionou-se, a cada solução, a quantidade mínima necessária da aminopiridina existente no complexo. No feixe de referência usou-se uma solução de igual quantidade de aminopiridina em nitrometano.

3 — DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Não houve a menor dificuldade na preparação e purificação dos isotiocianato-complexos, que sempre se obtiveram com bom rendimento e com grau de pureza elevado, a avaliar pelo teor em cobalto.

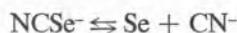
O mesmo não sucedeu, porém, no caso dos cianato e selenocianato-complexos, devido a instabilidade dos ligandos aniônicos e grande sensibilidade a pequenas variações, difíceis de controlar, das condições experimentais.

Como o KOCN é muito pouco solúvel em etanol, foi necessário usar uma quantidade apreciável de água, que decompõe o anião cianato



havendo perdas de Co (II) sob a forma de carbonato. A decomposição pela água é lenta, mas também é lenta a formação do complexo, razão por que os dois fenómenos são competitivos e difíceis de controlar. Assim, nem sempre as tentativas de preparação dão os resultados pretendidos e, desde que se comece a notar a formação de CoCO_3 , é inútil prosseguir com as experiências. Por vezes, particularmente no caso de 3-aminopiridina, formou-se um óleo azulado, que não foi possível cristalizar. Note-se que, uma vez obtidos os complexos sólidos, estes se conservam em contacto com o ar sem alteração apreciável, embora sejam decompostos pela água.

Quanto aos selenocianatos, só foi possível obter, até à data, o correspondente a 4-aminopiridina. Visto o KNCS ser solúvel em etanol anidro, não há quaisquer problemas provenientes da preparação em meio aquoso. No entanto, o anião decompõe-se



particularmente por acção da luz, mesmo em meio alcalino, e em contacto com o ar.

As duas reacções, formação do complexo e decomposição do anião selenocianato, são relativamente lentas e competitivas; por isso, desde que se comece a notar a precipitação de selénio, é inútil prosseguir com a experiência.

Após diversas tentativas fracassadas, houve uma, com 4-aminopiridina, em que se obteve o complexo. Ao tentar esclarecer o que se tinha passado, concluiu-se que, por engano, se adicionara Na_2SO_3 , em vez de Na_2SO_4 , ao etanol a desidratar. Admitiu-se, logo, a hipótese de algum Na_2SO_3 dissolvido no etanol criar um ambiente redutor que, pelo menos, retardasse a precipitação de selénio. Passou, então, a adicionar-se, propositadamente, Na_2SO_3 ao etanol e, nestas condições, conseguiram-se preparações reprodutíveis de $[\text{Co}(\text{NCSe})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$. Não se trata, porém, de um processo geral, visto não resultar para a 2 e 3-aminopiridinas.

Obtido o complexo sólido, verificou-se que se conservava, sem alteração apreciável, em contacto com o ar, embora fosse decomposto pela água. Também se verificou que se decompunha ao tentar purificá-lo por recristalização, talvez por uma questão do tempo que tem de estar em contacto com etanol no decurso da solubilização a quente e subsequente arrefecimento. Como o produto obtido tinha uma pureza razoável, utilizou-se tal qual provinha da preparação.

Nada de notável há a assinalar quanto aos momentos magnéticos, pois os seus valores estão entre os limites habituais para complexos tetraédricos ou pseudotetraédricos de cobalto (II), como se pode apreciar no quadro I a seguir, onde estão indicados os resultados experimentais.

A cor dos complexos sólidos do tipo $[\text{Co}(\text{NCY})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$ é que é inesperado pois são roxos, e não azuis, como sucede para os isómeros com 2 e 3-aminopiridina. As soluções dos complexos têm, porém, cor azul.

Estas diferenças de cor entre os sólidos e as suas soluções reflectem-se, necessariamente, nos espectros electrónicos: os dos sólidos são bastante análogos entre si, pelo que diz respeito ao perfil das bandas, surgindo uma banda larga no infravermelho próximo e uma banda, com dois máximos pronunciados, no visível; os das soluções têm o perfil de bandas, habitual dos complexos pseudotetraédricos de Co (II).

Estimativas de Δ_t , para complexos de cobalto (II) com aminopiridinas (5), mostraram que os seus valores oscilavam entre 4300 cm^{-1} e 5100 cm^{-1} e que não havia diferença apreciável entre valores obtidos dos espectros de sólidos e de soluções. No caso de $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$ encontrou-se um

Quadro I

COMPOSTO	μ (M.B.)		ESPECTROS ELECTRÓNICOS (cm ⁻¹)
[Co(NCS) ₂ (2-NH ₂ py) ₂]	4,37 ⁽¹⁾	Sólido	20150(m), 17550(m), 16350(M) 9790(M), 7950(m), 6250(i)
		Solução	17600(i), 16500(i), 16200(M) 9050(m), 8300(M), 7050(i)
[Co(NCO) ₂ (2-NH ₂ py) ₂]	4,75 ⁽²⁾	Sólido	20800(m), 17800(m), 16050(M) 9300(m), 8050(M), 6900(m)
		Solução	17950(m), 16650(m), 16075(M), 15600(i) 9400(m), 7975(M), 6650(m)
[Co(NCS) ₂ (3-NH ₂ py) ₂]	4,29 ⁽¹⁾	Sólido	21050(i), 19850(i), 17800(i), 16550(M) 10100(m), 8200(M), 6750(i)
		Solução	20600(i), 17800(i), 16450(M) 9950(m), 8450(M), 7200(i)
[Co(NCO) ₂ (3-NH ₂ py) ₂]	4,38 ⁽²⁾	Sólido	20200(i), 17950(m), 15900(M) 9400(m), 7950(M), 7050(m)
		Solução	18250(m), 17100(M), 16050(m), 15600(i) 10025(m), 8250(M), 7000(m)
[Co(NCS) ₂ (4-NH ₂ py) ₂]	4,33 ⁽¹⁾	Sólido	19380(i), 18400(M), 16450(m) 10400(i), 8550(M), 7100(i)
		Solução	17600(i), 16650(i), 16350(M) 9200(i), 8350(M), 7050(i)
[Co(NCO) ₂ (4-NH ₂ py) ₂]	4,47 ⁽²⁾	Sólido	20050(m), 18800(M), 16550(m) 9050(i), 7500(M), 7050(i)
		Solução	17900(m), 16600(M), 16200(m) 9600(m), 7900(M), 6850(m)
[Co(NCSe) ₂ (4-NH ₂ py) ₂]	4,42 ⁽³⁾	Sólido	21100(i), 18400(M), 16250(m) 9400(i), 8050(M), 7050(m), 6800(i)
		Solução	17550(i), 16750(i), 16400(M) 9200(m), 8450(M), 8200(i), 7100(i)

⁽¹⁾ Corrigidos quanto ao diamagnetismo e paramagnetismo independente da temperatura.

⁽²⁾ Corrigidos só quanto ao diamagnetismo.

⁽³⁾ Corrigido quanto ao diamagnetismo, por estimativa.

Todos os momentos magnéticos estão referidos a 25°C.

O solvente utilizado para os espectros foi nitrometano anidro.

Abreviaturas: (M) máximo absoluto; (m) máximo relativo; (i) inflexão.

valor anormalmente alto (5350 cm^{-1}) a partir do espectro do sólido, um valor normal (4930 cm^{-1}) a partir do espectro da solução e uma diferença apreciável (420 cm^{-1}) entre os dois valores.

Como os complexos não têm, exactamente, microsimetria T_d , os cálculos de Δ_t só podem dar, quando muito, uma ordem de grandeza de valores. Por este motivo, não foram efectuados cálculos equivalentes para o caso de $[\text{Co}(\text{NCO})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$ e $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$, mas a analogia entre os espectros destes complexos e os de $[\text{Co}(\text{NCS})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$ leva a crer que se obteriam resultados idênticos.

COTTON e colaboradores (8) mostraram que, quando o átomo de S no extremo de um ião NCS^- , coordenado pelo azoto, está, por sua vez, coordenado a outro ião metálico, há um aumento da energia de estabilização do campo dos ligandos devida ao $-\text{NCS}$ e, na série espectroquímica, a ordem relativa será



sendo o efeito particularmente pronunciado no sólido cristalino.

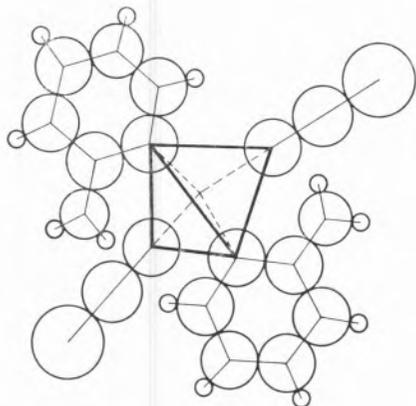
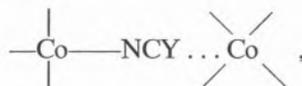


Fig. 1 — Representação proporcionada de $[\text{Co}(\text{NCY})_2(2\text{-NH}_2\text{py})_2]$

Este facto sugere uma tentativa de explicação para os fenómenos observados no presente trabalho. Os aniões do tipo NCY^- , ao contrário de Cl^- , Br^- e I^- (praticamente esféricos) são praticamente lineares. Então, o empacotamento das moléculas na malha cristalina pode dar-se de tal forma que o

átomo Y se aproxime do $\text{Co}(\text{II})$ de outra molécula, segundo o esquema



desde que não haja obstáculos a essa aproximação. Ter-se-ia, assim, como que o esboço de uma ligação $\text{Y}-\text{Co}$, extremamente débil e que se romperia pela menor alteração da estrutura da malha cristalina, por exemplo, por simples dissolução do sólido.

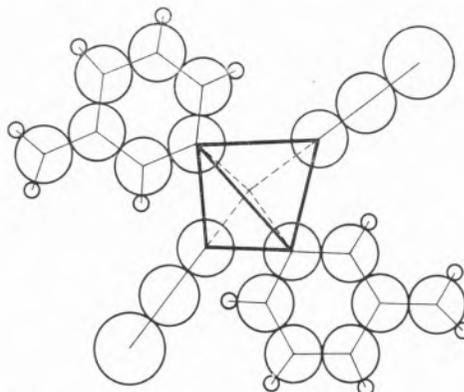


Fig. 2 — Representação proporcionada de $[\text{Co}(\text{NCY})_2(3\text{-NH}_2\text{py})_2]$

Examinando uma figura proporcionada das moléculas, ou um modelo, verifica-se que os obstáculos a uma tal aproximação são quase intransponíveis no caso de 2-aminopiridina, bastante grandes no caso de 3-aminopiridina e praticamente nulos para

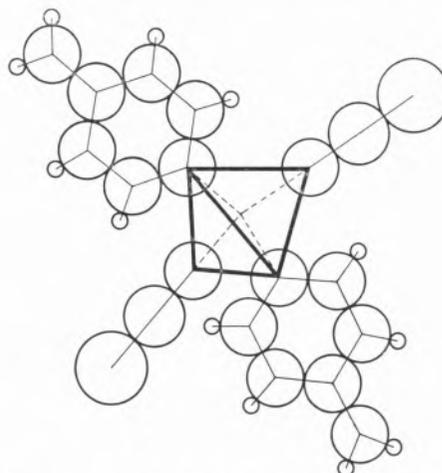


Fig. 3 — Representação proporcionada de $[\text{Co}(\text{NCY})_2(4\text{-NH}_2\text{py})_2]$

4-aminopiridina. Para este isómero, o Co(II) adquiriria, então, um estado intermédio entre os números de coordenação 4 e 6, embora mais próximo do primeiro. A cor do complexo sólido seria, também, intermédia, como se observou, e o valor de Δ_t viria avaliado por excesso.

Não se trata, porém, de uma ligação química, pois não há alteração significativa do espectro de vibração de -NCY (9).

Atendendo às dimensões do átomo Y, a facilidade de aproximação deve decrescer na ordem



e é precisamente nesta ordem que a cor roxa passa de um tom mais avermelhado para um tom mais azulado.

O fenómeno de aproximação preferencial, a verificar-se, explicaria os factos observados. De momento não se considera mais do que uma especulação lógica, susceptível de confirmação por uma análise de Raios X, que se tentará obter logo que seja possível.

BIBLIOGRAFIA

1. Cabral, J. O., King, H. C. A., Nelson, S. M., Shepherd, T. M. e (em parte) Körös, E., *J. Chem. Soc. (A)*, 1348 (1966).
2. Gould, E., «Mechanism & Structure in Organic Chemistry», Holt, Rinehart & Winston, New York, 1959.
3. Mataga, N. e Mataga, S., *Bull. Chem. Soc. Japan*, **32**, 600 (1959).
4. Amaral, A. M. S. C. Trabalho em publicação.
5. Cabral, J. O. e Nelson, S. M. Trabalho a publicar.
6. Lewis, J. e Wilkins, G. (ed), «Modern Coordination Chemistry. Principles & Methods», Interscience Publishers, London, 1960.
7. Lee, R. H., Griswold, E. e Kleinberg, J., *Inorg. Chem.*, **3**, 1378 (1964).
8. Cotton, F. A., Goodgame, D. M. L., Goodgame, M. e Sacco, A., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 4157 (1961).
9. Nelson, S. M. Comunicação particular.

ABSTRACT

The preparation and characterization of seven complexes of the type $\text{Co}(\text{NCY})_2(x\text{-NH}_2\text{py})_2$ ($Y=\text{O},\text{S},\text{Se}$; $x=2,3,4$; $\text{py}=\text{pyridine}$) is described. The properties of the 4-aminopyridine complexes show some peculiarities, which are tentatively explained in terms of steric and packing effects in the crystalline solids.

J. J. R. FRAÚSTO DA SILVA

M. MANUELA FERREIRA QUEIMADO

J. C. G. CALADO

M. LEGRAND DE MOURA

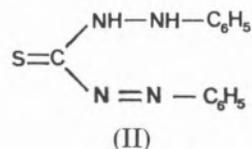
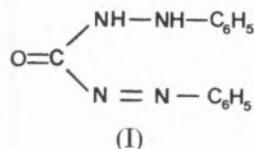
Centro de Estudos de Química Nuclear (I. A. C.)
Instituto Superior Técnico
Lisboa - 1



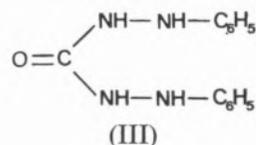
ESTRUTURA DOS PRODUTOS DE OXIDAÇÃO E REDUÇÃO DA DIFENILCARBAZONA

Apresentam-se algumas propriedades físicas e químicas da difenilcarbazona e dos seus produtos de oxidação e redução, respectivamente difenilcarbazona e difenilcarbazona. Faz-se um estudo comparativo com o sistema análogo sulfurado da difeniltiocarbazona, através de medidas de momentos dipolares eléctricos (em solução de dioxana), espectros no UV, visível e IR; o elevado valor do momento dipolar eléctrico da difenilcarbazona, $\mu = 5,5$ D, bem como algumas propriedades físicas e os espectros no IR, sugerem uma estrutura betaínica para este composto.

A difenilcarbazona — I — é um composto formazílico que forma complexos corados com grande número de metais (1). Não tem, no entanto, tido tão larga aplicação analítica como a ditizona (1,5 — difeniltiocarbazona) — II — seu análogo sulfurado.

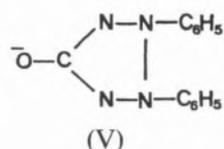
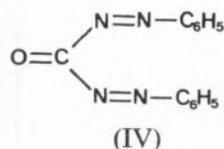


O produto de redução do primeiro composto, a difenilcarbazona — III — é bastante mais utilizado, em particular, como reagente colorimétrico para o ião cromato, mas as dificuldades associadas com a pureza dos produtos comerciais e a possibilidade de coexistência de várias reacções redox em solução têm impedido a correcta explicação do comportamento destas substâncias.



A identificação dos produtos de redução e oxidação da difenilcarbazona surge, assim, como primeira necessidade e condição prévia para o estudo das reacções deste composto.

Num trabalho anterior abordámos já este problema (2), mas não foi possível esclarecer então alguns aspectos relacionados com a estrutura tanto da difenilcarbazona comercial, dita de grau «pró-análise» mas que se demonstrou ser um composto intermolecular de difenilcarbazona e difenilcarbazona pura, como do seu produto de oxidação que pode ser formulado como uma diazona — IV — ou como uma betaína — V.



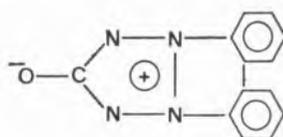
No presente trabalho apresentamos mais alguns resultados que favorecem a estrutura betaínica.

(¹) Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa de 31 de Março a 4 de Abril de 1970.

A difenilcarbazona é um sólido branco, cristalino, com ponto de fusão 172-3°C quando recentemente cristalizado. É praticamente insolúvel em água, mas solúvel em diversos solventes orgânicos polares como a acetona, éter etílico, clorofórmio, etanol, etc.

A oxidação deste composto com peróxido de hidrogénio em potassa alcoólica dá um produto de cor laranja que se pode recrystalizar de etanol, precipitando na forma de pequenas agulhas que fundem a 157-8°C. Este produto é um composto intermolecular, formado nas proporções de 1:1, de difenilcarbazona e difenilcarbazona verdadeira, que se pode separar por extracção líquido-líquido (3). A difenilcarbazona assim obtida é um sólido de cor avermelhada com ponto de fusão 125-7°C.

A oxidação da difenilcarbazona com acetato de prata ou da difenilcarbazona com nitrito de iso-amilo dá, por outro lado, um produto branco, pouco solúvel em água e nos solventes orgânicos vulgares, que deflagra a cerca de 180°C. BAMBERGER sugeriu para este produto a estrutura betaínica acima representada (4), que parece provável atendendo às propriedades desta substância: cor, carácter explosivo, insolubilidade em solventes não polares, etc. Por outro lado as suas soluções aquosas são sensíveis à radiação ultravioleta, amarelecendo com o tempo, o que pode ser devido à formação de 2,2'-difenileno-5-oxitetrazólio betaína — VI — tal como acontece com outros sais de tetrazólio (5).



(VI)

Para confirmar as estruturas propostas — I, III, e V — mediram-se os momentos dipolares eléctricos dos três compostos em solventes adequados; os resultados obtidos apresentam-se no Quadro I apenas para a dioxana, único solvente com o qual foi possível obter valores para os três compostos. A dioxana não é o solvente mais apropriado para estas determinações devido à facilidade com que forma produtos de associação, mas é o único que foi possível utilizar para fins comparativos dada a limitada solubilidade dos compostos em causa.

Quadro I

Momentos dipolares eléctricos, em debye, da difenilcarbazona e produtos de oxidação e redução em dioxana

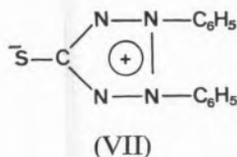
Composto	μ/D
1,5-difenilcarbazona (produto de redução)	3,99
1,5-difenilcarbazona comercial	4,12
1,5-difenilcarbazona purificada	4,43
1,5-difenilcarbazona (produto de oxidação)	5,55

O método utilizado foi o de GUGGENHEIM-SMITH (6, 7) que substitui a determinação precisa da densidade das soluções pela dos índices de refração, sempre mais fácil de fazer. As soluções tinham concentrações entre 10^{-3} — 10^{-2} M e a precisão dos valores pode estimar-se em ± 0.02 D. No caso da difenilcarbazona, dada a reduzida solubilidade nos solventes utilizados e a consequente dificuldade em medir o índice de refração das soluções, admitiu-se que a derivada de n^2 em ordem ao título ponderal das soluções é a mesma da difenilcarbazona; esta hipótese equivale a admitir que as duas moléculas têm a mesma polarizabilidade o que é lógico dado que as dimensões moleculares são praticamente as mesmas. O valor do momento dipolar eléctrico da difenilcarbazona pode portanto estar afectado dum erro ligeiramente superior, mas, dada a ordem de grandeza relativa das polarizabilidades de indução e de orientação, não deve exceder ± 0.05 D.

Os valores obtidos apoiam a estrutura betaínica proposta para o produto de oxidação da difenilcarbazona, pois o momento dipolar deste composto é bastante mais elevado que os restantes, evidenciando uma separação de cargas na molécula. É curioso verificar que o valor obtido para a difenilcarbazona comercial é praticamente a média dos valores obtidos para a difenilcarbazona e difenilcarbazona pura, o que implica que o composto intermolecular respectivo se deve ter dissociado em solução.

Uma vez que o sistema análogo da 1,5-difenilcarbazona se encontra bastante mais estudado, haveria interesse em comparar estes resultados com os correspondentes daquele sistema.

No entanto, devido a problemas com a solubilidade destes compostos, só foi possível obter valores razoáveis para a 1,5-difeniltiocarbazida: 4,61 D em dioxana, trabalhando com soluções 10^{-3} – 10^{-2} M não tendo sido possível medir os momentos dipolares eléctricos da 1,5-difeniltiocarbazona e do produto de oxidação deste composto com nitrito de iso-amilo nas condições discutidas na literatura⁴. Este produto de oxidação da 1,5-difeniltiocarbazona é vermelho e a estrutura que foi proposta para ele é análoga a V, isto é (8,9)



Deve dizer-se que além deste produto se obtém um composto ligeiramente amarelado que se verificou ser idêntico ao produto de oxidação da difenilcarbazona, obviamente resultante da hidrólise de (VII) e contaminado com enxôfre.

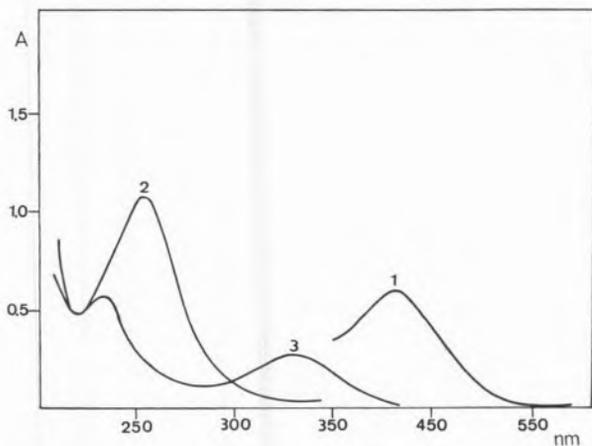


Fig. 1 — Espectros no U.V. e visível da di-hidroditizona e da difenilcarbadiazona:

- 1 — di-hidroditizona 5×10^{-5} M
- 2 — di-hidroditizona $2,5 \times 10^{-5}$ M
- 3 — difenilcarbadiazona 5×10^{-5} M

A estrutura (VII) não está confirmada, e a única analogia que o composto obtido tem com o produto de oxidação da difenilcarbazona é a ocorrência da deflagração a cerca de 160°C e o próprio processo

preparativo. Os espectros no ultravioleta e visível têm andamentos semelhantes, embora deslocados um em relação ao outro, mas já os no infravermelho são completamente distintos.

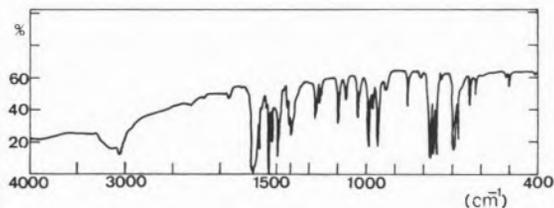


Fig. 2 — Espectro no I.V. da difenilcarbadiazona

Para o produto de oxidação da difenilcarbazona notam-se neste último bandas características dos tetrazois (10), isto é, três bandas entre 1000 e 1100 cm^{-1} ; o que, com o valor elevado do momento dipolar e das propriedades — solubilidade, cor, etc. — apoia a estrutura de betaína representada por V. Se assim for é possível que o produto de oxidação da ditizona não seja do mesmo tipo, mas deve dizer-se que a interpretação dos espectros no infravermelho é nestes casos extremamente difícil, como aliás acontece com todos os derivados da ureia e tiureia.

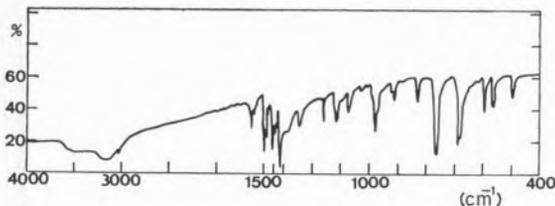
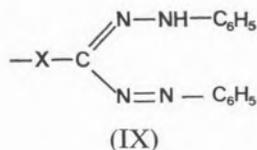


Fig. 3 — Espectro no I.V. da di-hidroditizona (vermelha)

Em particular, no espectro da difenilcarbadiazona nota-se um triplete a 755, 765 e 780 cm^{-1} que também aparece em compostos formazílicos do tipo



e, por outro lado, apresenta uma banda intensa na zona dos 1650 cm^{-1} , que logicamente seria de atri-

buir a um grupo carbonilo, contrariando portanto a hipótese da estrutura betáinica.

A elucidação definitiva deste problema só pode, pois, ser conseguida por meio de estudos de raios X, com cristais adequados que ainda não foi possível obter.

BIBLIOGRAFIA

1. Balt, S., «Thesis», Univ. Amsterdam, 1962.
2. Silva, J. J. R. F. da, Calado J. C. G. e Moura, M. L., *Rev. Port. Quím.*, **6**, 22 (1964).
3. Silva, J. J. R. F. da, Calado, J. C. G. e Moura, M. L., *Talanta*, **11**, 983 (1964).
4. Bamberger, E., Padova, R. e Ormerod, E., *Ann. Chem.*, **446**, 260 (1926).
5. Nineham, A. W., *Chem. Rev.*, **55**, 355 (1955).
6. Guggenheim, E. A., *Trans. Faraday Soc.*, **45**, 714 (1949).
7. Smith, J. W., *Trans. Faraday Soc.*, **46**, 394 (1950).
8. Sahota, S. S., «Ph. D. Thesis», Univ. Leeds, 1964.
9. Ogilvie, J. W. e Corwin, A. H., *J. Am. Chem. Soc.*, **83**, 5023 (1961).
10. Lieber, E., Levering, D. R. e Pattersen, L. J., *Anal. Chem.*, **23**, 1594 (1951).

ABSTRACT

Some physical and chemical properties of diphenylcarbazone and of its reduced and oxidized forms, diphenylcarbazide and diphenylcarbadiazone respectively, are reported. Electric dipole moments of these compounds and of the so-called commercial diphenylcarbazone, in 1,4-dioxane, have been measured, and a preliminary study of the UV, visible and IR spectra is presented. The high value of the dipole moment for diphenylcarbadiazone, $\mu = 5,5$ D, together with some physical properties and the IR spectrum suggest a tetrazolium betaine structure for this compound. A comparative study with the analogous system of diphenylthiocarbazone is made.

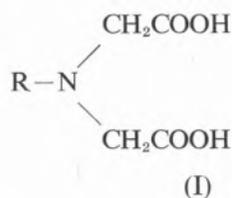


QUELATOS DO IÃO URANILO COM ÁCIDOS POLIAMINOCARBOXÍLICOS⁽¹⁾

Com vários ligandos análogos do ácido alquiliminodiacético(I), diamino-alcanotetracético(II) e diamino-etanodiacético(III) verifica-se que as constantes de estabilidade dos quelatos do ião uranilo variam linearmente com a força básica dos ligandos. Evidencia-se o comportamento irregular de alguns daqueles compostos que interpretamos em termos da sua estrutura. Por meio de titulações a várias temperaturas determinaram-se ainda os parâmetros termodinâmicos das reacções de complexação, verificando-se a maior afinidade do urânio pelo oxigénio, relativamente ao azoto e confirmando-se o elevado grau de hidratação daquele ião em solução aquosa. Todos os complexos estudados sofrem reacções de olação, excepto os formados com os ligandos do tipo III, tendo-se determinado as constantes de estabilidade das espécies diméricas e poliméricas formadas. Os resultados obtidos podem ser interpretados satisfatoriamente em termos de uma coordenação em bipirâmide pentagonal para o urânio.

O ião uranilo forma quelatos bastante estáveis com ácidos poliaminocarboxílicos (complexonas) devido à grande afinidade química do urânio para ligandos com átomos doadores oxigenados, embora a linearidade do grupo $O \equiv U \equiv O^{2+}$ restrinja as possibilidades coordenativas dos ligandos.

Com o propósito de verificar quais as características dos ligandos que influenciam mais pronunciadamente a estabilidade dos complexos com o ião uranilo, estudámos os resultados obtidos com quinze compostos dos tipos I, II e III, que a seguir indicaremos, alguns de origem comercial e outros sintetizados no nosso laboratório a partir das aminas correspondentes (1, 2 e 3).



R=H — ácido iminodiacético (IMDA)

R=CH₃ — ácido metiliminodiacético (MIMDA)

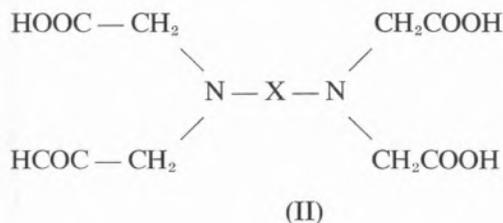
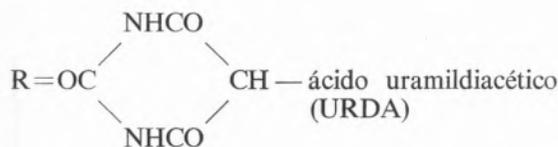
R=HOOC—CH₂ — ácido nitrilotri-acético (NITA)

R=HOCH₂CH₂ — ácido hidroxietiliminodiacético (HIMDA)

R=C₆H₅ — ácido feniliminodiacético (FIMDA)

R=C₅H₅NCH₂ — ácido piridinometiliminodiacético (PMIMDA)

R=C₆H₄ (COOH) — ácido antranildiacético (ANDA)



(¹) Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa, de 31 de Março a 4 de Abril de 1970.

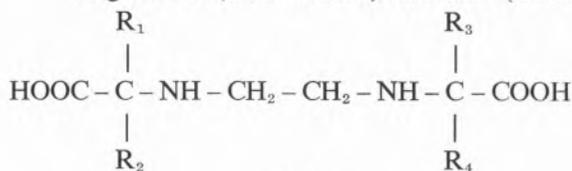
$X = -(CH_2)_2$ — ácido diaminoetanotetracético,
mais vulgarmente ácido etilenodiaminotetracético (EDTA)

$X = -(CH_2)_3$ — ácido diaminopropanotetracético (PDTA)

$X = -(CH_2)_6$ — ácido diaminohexanotetracético (HDTA)

$X = -(C_6H_{10})$ — ácido transdiaminociclohexanotetracético (DCTA)

$X = -(CH_2)_2-O(CH_2)_2-O-(CH_2)_2$ — ácido etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético (EGTA)



(III)

$R_1, R_3 = H$ } ácido etilenodiamino N N' dimetil-acético (EDDA)
 $R_2, R_4 = H$ }

$R_1, R_3 = H$ } ácido etilenodiamino N, N' dimetil-acético (EDDMA)
 $R_2, R_4 = CH_3$ }

Para cinco destes ligandos (4, 5, 6) já se conheciam os valores das constantes de estabilidade dos quelatos formados com o ião uranilo, mas repetimos as determinações pois que em alguns casos não se tinham considerado todos os equilíbrios possíveis em solução.

Utilizámos sempre uma técnica potenciométrica descrita nos nossos trabalhos publicados anteriormente (7) e as constantes de estabilidade dos quelatos formados foram determinadas por métodos matemáticos adequados para cada caso e também já descritos nos nossos trabalhos (2, 3 e 8). Os resultados obtidos evidenciam uma relação linear entre as constantes de formação das espécies de fórmula $UO_2(H_2O)L$ para os ligandos do tipo I e das espécies $UO_2(H_2O)HL$ para os do tipo II e a força básica dos ligandos respectivos medida pelo valor de pK_n referente à ionização do grupo $>NH^+$ — como se indica na fig. 1. A equação que melhor traduz os resultados foi determinada pelo método dos mínimos quadrados e é a seguinte:

$$\log K_{ML} = 1,19 pK_n - 1,87$$

M representa o ião uranilo e L a espécie ionizada das complexonas: omitimos sempre as cargas para maior simplicidade da escrita.

Verificámos assim que os substituintes R das complexonas do tipo I não têm influência na ligação embora por vezes contenham átomos potencialmente doadores como no caso dos ácidos antranil-diacético, piridinometiliminodiacético e uramildiacético; concluímos portanto que essas complexonas se comportam como ligandos tridentados, o que é explicável atendendo à geometria do ião uranilo que só dispõe de posições de coordenação no seu plano equatorial.

Os ligandos do tipo III estudados têm um comportamento irregular (fig. 1) e a discrepância resulta sem dúvida da possibilidade de se comportarem como tetradentados em virtude da sua estrutura particular, o que é confirmado adiante.

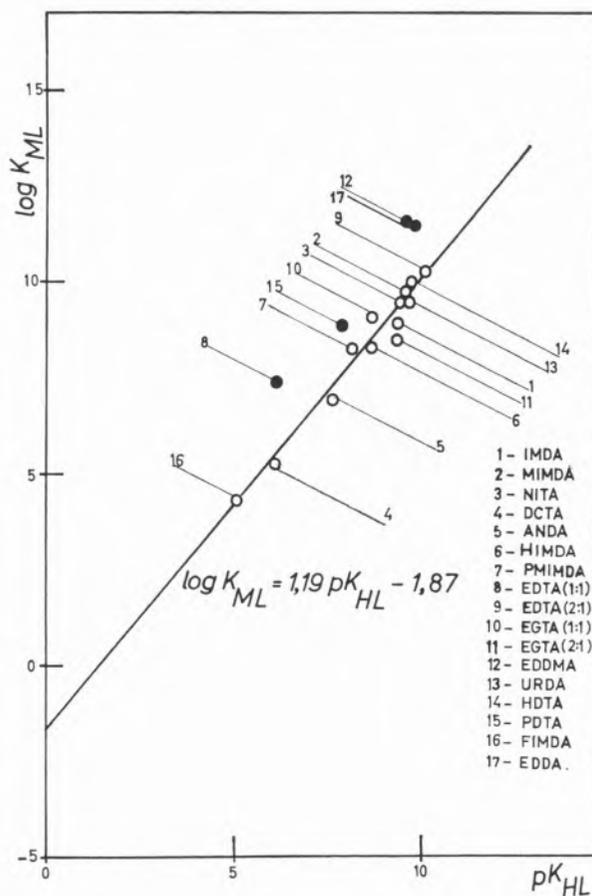


Fig. 1 — Relação entre as constantes de estabilidade dos quelatos do ião uranilo e a basicidade das complexonas correspondentes.

Os complexos do tipo $UO_2(H_2O)HL$ de urânio e os aniões dos ácidos diaminoetanotetracético e diaminopropanotetracético respectivamente também não obedecem à correlação ao contrário dos quelatos do mesmo tipo formados com os aniões dos ácidos transdiaminociclohexanotetracético e diaminohexanotetracético; isto indica que os valores anormalmente elevados das constantes de formação das duas primeiras espécies estão relacionadas com a maior proximidade dos átomos de azoto na molécula dos ligandos. Neste caso não é tão fácil admitir uma estrutura para o complexo de urânio formado que explique a discrepância observada tanto mais que os ligandos não podem actuar como tetradentados no sentido vulgar do termo, como se verifica pelas curvas de neutralização e pelo estudo dos modelos moleculares. Assim, a única explicação que podemos propor baseia-se na formação de uma ligação de hidrogénio intramolecular entre o átomo de azoto não coordenado da complexona e um dos átomos de oxigénio do grupo urânio (fig. 2) que justifica o menor desvio encontrado para o complexo de diaminopropanotetracético em relação ao formado com etilenodiaminotetracético. Também o comportamento normal do complexo do ácido diaminohexanotetracético apoia a hipótese proposta.

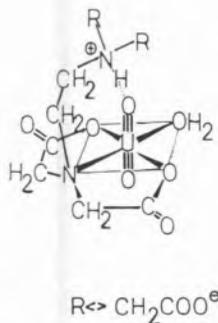


Fig. 2 — Ligação de hidrogénio no complexo $UO_2(H_2O)HL^-$ de urânio e EDTA.

O complexo formado com o ião urânio e o anião do ácido transdiaminociclohexanotetracético tem também uma constante de estabilidade prevista teoricamente devida ao impedimento estereoquímico resultante da posição trans dos seus átomos

de azoto relativamente ao grupo ciclohexano (tabela I) que impede a formação da ligação de hidrogénio acima referida.

Tabela I

Comparação de $\log K_{MHL}$ para os complexos de urânio com EDTA, PDTA, HDTA e DCTA
 $t = 25,0 \pm 0,1^\circ C$ $\mu = 0,1 M (KNO_3)$

Ligando	$pK_{H,L}^H$	$\log K_{MHL}^{exp. a1}$	$\log K_{MHL}^{calc.}$	Δ
EDTA	6,18	7,40	5,48	+ 1,92
PDTA	7,88	8,94	7,51	+ 1,43
HDTA	9,75	9,26	9,73	+ 0,23
DCTA	6,12	5,27	5,41	- 0,14

Por meio de titulações a várias temperaturas entre 20 e 40°C determinámos as variações de entropia e entalpia das reacções de complexação entre o ião urânio e os aniões dos ácidos metiliminodiacético, N-hidroxi-etiliminodiacético, etilenodiaminotetracético, etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético e etilenodiamino N, N' diacético, respectivamente, utilizando a expressão:

$$-2,303 RT \log K_{ML} = \Delta G^0 = \Delta H^0 - T\Delta S^0$$

sendo R a constante dos gases perfeitos e T a temperatura absoluta (9).

A razão da escolha destes ligandos entre os ácidos poliaminocarboxílicos estudados e já enumerados torna-se evidente ao examinar as fórmulas dos cinco compostos pois os ácidos etilenodiaminotetracético e etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético correspondem sob o ponto de vista estrutural a duas vezes os ácidos metiliminodiacético e N-hidroxi-etiliminodiacético. O ácido etilenodiamino, N, N' diacético foi escolhido por ser um composto do tipo III e por ser semelhante ao correspondente tetracético embora forme complexos mais estáveis com o ião urânio que o formado com este último ligando devido a ter uma estrutura mais adequada para aquele ião central.

Na Tabela II encontram-se os valores das variações de energia livre, entalpia e entropia relativas à formação de complexos de urânio e os ácidos poliaminocarboxílicos referidos o que mostra que as variações de entalpia são desfavoráveis e a formação de complexos é principalmente devida às variações de entropia altamente favoráveis.

Tabela II

Variações de energia livre de Gibbs, entalpia e entropia relativa à formação de complexos de urânio e ácidos poliaminocarboxílicos $t = 25^{\circ}\text{C}$

Ligando	Complexo	ΔG° Kcal/mole	ΔH° Kcal/mole	ΔS° c.u./mole
MIMDA	ML	-13,2	1,0	48
HIMDA	ML	-11,4	2,2	46
EDTA	MHL	-10,1	3,2	45
EGTA	MHL	-13,0	2,4	51
EDDA	ML	-15,6	1,5	57

Também no caso dos complexos de aniões de ácidos poliaminocarboxílicos com iões dos metais alcalino-terrosos e lantanídeos respectivamente, as variações de entropia é que determinam o mecanismo da sua formação e o mesmo era de esperar verificar-se para o urânio (VI) dado que o ião urânio se comporta como elemento do grupo A segundo SCHWARZENBACH (10) embora em certos casos esta inclusão, não se possa aceitar sem retrições.

O valor positivo de ΔH° resulta da preferência que o urânio apresenta para se coordenar a átomos de oxigénio relativamente aos de azoto o que torna a substituição de moléculas de água por grupos iminodiacetato desfavorável, muito embora alguns átomos doadores possuam carga, e é tanto mais desfavorável quanto menos básica for a complexona estudada.

As variações de entropia positivas são devidas essencialmente ao aumento do número de partículas em solução e são aproximadamente iguais para os ligandos metiliminodiacetato, N-hidroxi-etiliminodiacetato e etilenodiaminotetracetato devido ao seu comportamento tridentado. Para o ligando etilenodiamino, N, N', diacetato a variação de entropia relativa à formação do quelato com o ião urânio é, mais favorável, devido ao seu comportamento tetradentado, enquanto que o valor ligeiramente mais elevado para o complexo com o anião do ácido etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético pode significar que o ligando esteja também a actuar como formalmente tetradentado, embora não seja possível antever a natureza exacta da interacção.

Verifica-se que o valor da variação de entropia para a reacção de complexação do ião urânio e o ácido metiliminodiacético é quase duas vezes supe-

rior aos valores respectivos obtidos na formação dos complexos do mesmo ligando com os iões alcalino-terrosos (Sr^{2+} , Mg^{2+}) embora em qualquer dos casos o ligando esteja a actuar como tridentado. Os valores encontrados para os complexos de urânio com os aniões dos ácidos etilenodiamino tetracético e etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético completam estas observações; na verdade as variações de entropia relativas à formação dos complexos de urânio são superiores às encontradas para os iões alcalino-terrosos de grande raio iónico e são comparáveis com os valores obtidos para iões pequenos como o magnésio, de carga muito elevada como o ião lantânio (III) ou outros iões metálicos dos grupos B e C (Mn^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+}), isto não obstante terem todos estes iões maiores possibilidades coordenativas relativas a estes ligandos. A razão para este comportamento inesperado é provavelmente devida ao facto de o ião urânio se apresentar altamente hidratado em solução aquosa, o que à primeira vista não parece muito provável devido a tratar-se de um ião de grande raio iónico e de carga positiva não muito elevada (+2).

Há no entanto a possibilidade de coordenação de moléculas de água no plano equatorial do ião urânio devido à elevada carga nuclear efectiva do urânio neste plano e à disponibilidade de orbitais para aceitar electrões, e não é de pôr de parte a formação de ligações de hidrogénio entre estas moléculas e os átomos de oxigénio do ião urânio. Focaremos agora a formação de complexos polinucleares resultantes de reacções de olação das espécies simples atrás indicadas e para este estudo escolhemos os cinco ligandos referidos anteriormente para o estudo termodinâmico pelas razões já apresentadas.

Usámos a técnica potenciométrica habitual mas mantivemos a força iónica 1,00 M e não 0,100 M em nitrato de potássio dado que no estudo de complexos polinucleares é necessário variar as concentrações do ligando e do ião urânio ($5,0 \times 10^{-4}$ a $5,0 \times 10^{-3}$ M) embora mantendo as proporções relativas de 1:1 e 1:2, o que não pode causar alterações relativamente apreciáveis no valor da força iónica. Na fig. 3 apresentam-se a título de exemplo as curvas de formação (n_H , pH)_B da espécie $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}$ para etilenodiaminatetracetato, obtidas para diferentes valores da concentração total de urânio, que provam a existência de espé-

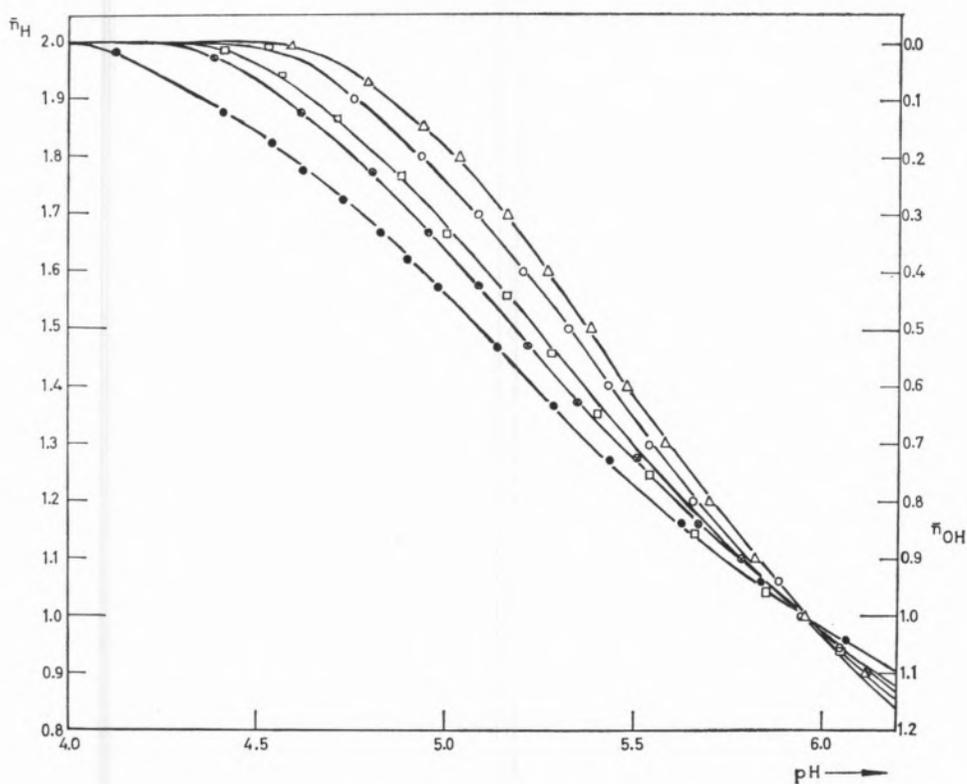


Fig. 3 — Curvas de formação do complexo $UO_2(H_2O)HL^-$ de urânio e EDTA, concentração inicial do complexo B.

Δ — $B = 5,00 \times 10^{-4} M$ \circ — $B = 1,00 \times 10^{-3} M$
 \square — $B = 1,92 \times 10^{-3} M$ \bigcirc — $B = 2,46 \times 10^{-3} M$
 \bullet — $B = 4,92 \times 10^{-3} M$

cies polinucleares e permitem determinar os valores das constantes de formação das espécies resultantes das reacções de olação. Para o complexo com o EDTA ionizam-se dois átomos de hidrogénio, um proveniente de uma molécula de água e o outro ligado ao átomo de azoto não coordenado da complexona enquanto que para o complexo idêntico obtido com o anião do ácido etilenoglicol-bis(aminoetiléter)teracético se ioniza apenas um átomo de hidrogénio proveniente de uma molécula de água, mas os dímeros formados são análogos. As curvas de formação apresentadas na fig. 3 cruzam-se no ponto $\bar{n}_H = 1$ o que prova a existência de uma só espécie polinuclear $H_P B_Q$ em que $P/Q = 1$, verificando-se um caso semelhante para os complexos de urânio e os outros ligandos estudados com excepção do ácido etilendiamino N,N'

diacetato a cujo comportamento nos referiremos mais adiante. Assim admitimos para o ligando etilendiaminotetracetato a formação das espécies $(UO_2)_2(OH)_2H_2L_2$, $UO_2(H_2O)HL$, $UO_2(OH)HL$ e os seus produtos de ionização e calculámos os valores das constantes de estabilidade dos vários complexos pelo método das «curvas normalizadas» de ROSSOTTI e ROSSOTTI (11) e SILLÉN (12). Obtivemos uma boa concordância entre os pontos experimentais ($\log B$, $\log [H] \bar{n}_H$) e as curvas teóricas normalizadas ($\log B$, $\log [H] \bar{n}_H$) em que B e $[H]$ são as variáveis normalizadas e B é a concentração total do ião urânio o que prova a existência das espécies admitidas tal como se verifica na fig. 4.

A posição de melhor sobreposição indicada permite determinar as constantes de ionização da espécie

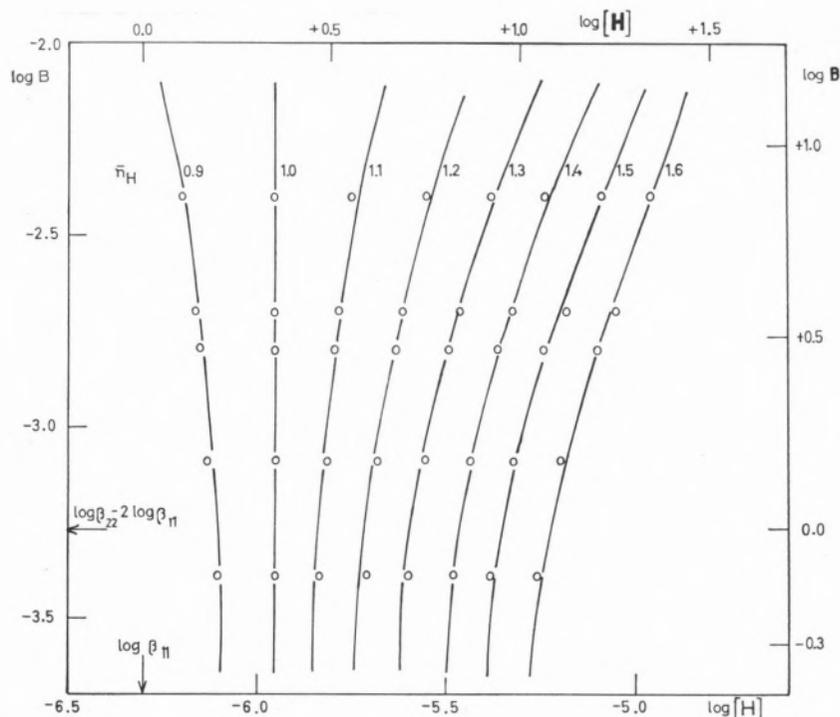
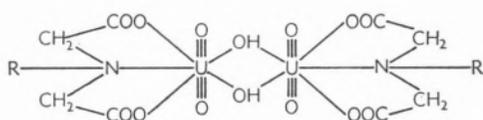
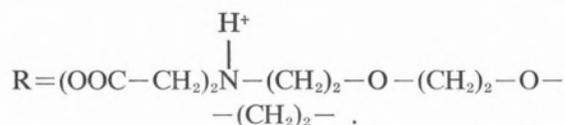


Fig. 4 — Olação do complexo $UO_2(H_2O)HL^-$ de urânio e EDTA; pontos experimentais ($\log B$, $\log [H]$) sobrepostos nas curvas teóricas normalizadas ($\log B$, $\log [H]$) para vários valores de n_H .

$UO_2(H_2O)HL$ e as constantes de formação dos complexos polinucleares obtidos que são dímeros da fórmula:

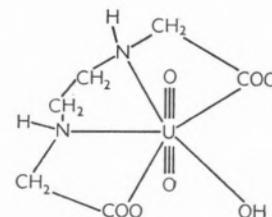


Este facto verifica-se também para os ligandos provenientes do ácido metiliminodiacético, hidroxietiliminodiacético e etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracético sendo os valores de R respectivamente $R=CH_3-$, $R=HO-CH_2-CH_2-$ e



Para o complexo $UO_2(H_2O)L$ de etilenodiamino, N,N' , diacetato ioniza-se um átomo de hidrogénio mas as curvas de formação $(\bar{n}_H, pH)_B$ são coinci-

des para os vários valores de concentração total do ião urânio o que mostra que não se formam espécies polinucleares. Como o ligando actua como tetradentado a espécie formada é muito provavelmente a seguinte:



o que é confirmado pelos resultados obtidos nos cálculos.

Para os ligandos etilenodiaminotetracetato e etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracetato estudámos também misturas 2:1 metal/ligando tendo verificado que em qualquer dos casos as curvas de formação $(\bar{n}_H, pH)_B$ têm a mesma forma dentro dos erros experimentais; embora deslocadas em relação ao eixo das abcissas. O espaçamento

$\Delta \log [H]$ entre duas curvas de formação é proporcional a $\Delta \log B$ e representando gráficamente $\log B$ em função de $\log [H]$ para vários valores da função de formação \bar{n}_H obtivemos uma família de rectas paralelas de coeficiente angular igual a 2. Nestas condições pode escrever-se

$$\left(\frac{\partial \log B}{\partial \log [H]} \right)_{\bar{n}_H} = 2$$

Pode, portanto, admitir-se um mecanismo «cerne+elos»⁽¹⁾ (13,14) em que a fórmula geral $[(UO_2)_2(OH)_tL]_n \cdot (OH)_r \cdot 2H_2O$ se reduz a $(UO_2)_2L [(UO_2)_2(OH)_2L]_{n-1} \cdot 2H_2O$ pois os valores dos parâmetros r e t são $r = -t = -2$, com limites de n de 1 até ∞ .

Quer isto dizer que se formam cadeias poliméricas lineares de dimensões variáveis podendo ir teoricamente até ∞ o número de «elos» —

$(UO_2)_2(OH)_2L$ — que constituem o polímero, muito embora a possibilidade de se formarem cadeias muito longas seja reduzida.

As constantes de formação correspondentes a este mecanismo de reacções repetidas podem calcular-se por um método de comparação (14) entre as curvas teóricas baseadas na hipótese admitida

$$y = f(x) \text{ e os pontos experimentais } y = \frac{\bar{n}_H}{2}$$

$x = \log B - 2 \log [H]$. Na fig. 5 apresenta-se esta comparação para o caso do ligando etilenodiaminotetra-acetato tendo-se observado um caso idêntico para o etilenoglicol-bis-(aminoetiléter)tetracetato e a coincidência das curvas teóricas e experimentais sobrepostas em toda a gama de pH estudado mostra que de facto a hipótese é válida.

(¹) core+links, no original.

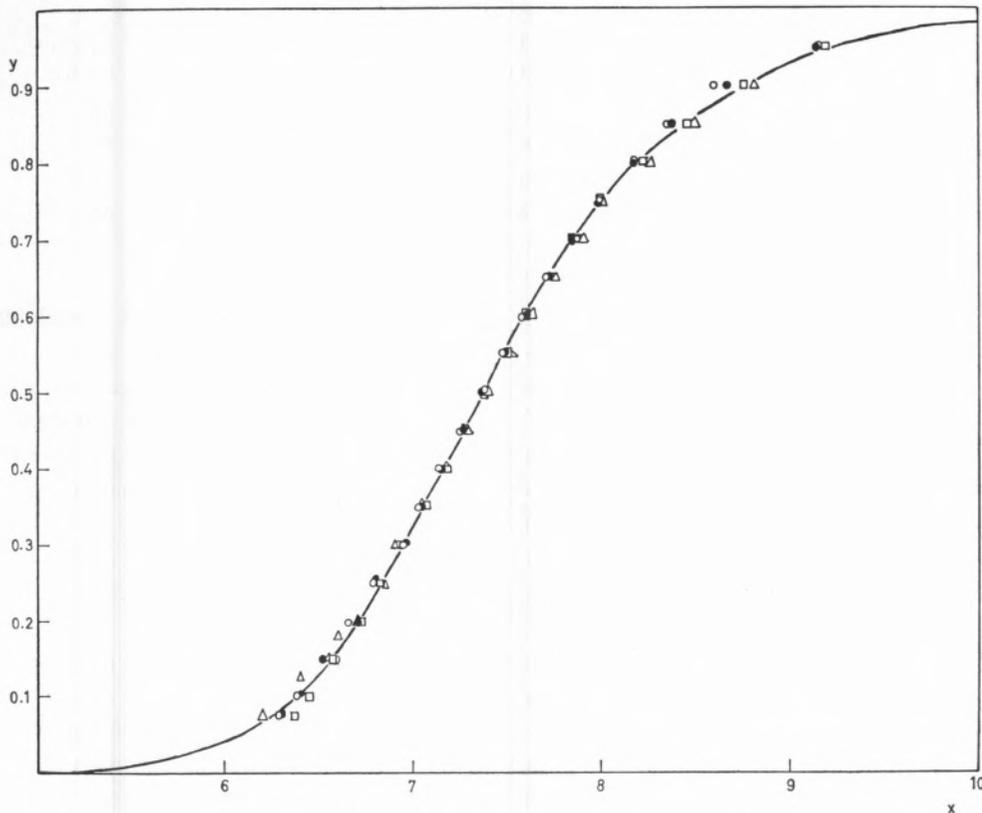


Fig. 5 — Olação do complexo $(UO_2)_2 (H_2O)_2L$ de urânio e EDTA: pontos experimentais ($y = \bar{n}_H/2$, $x = \log B - 2 \log [H]$) sobrepostos na curva teórica $y = f(x)$ para um mecanismo «cerne+elos» de reacções consecutivas com constantes iguais.

- o — $B = 5,00 \times 10^{-4} M$
- — $B = 1,00 \times 10^{-3} M$
- — $B = 2,46 \times 10^{-3} M$
- Δ — $B = 4,92 \times 10^{-3} M$

Tabela III

Constantes de equilíbrio para as reacções de vários complexos de uranilo com ácidos poliaminocarboxílicos

 $T = 25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ $\mu = 1,00\text{ M (KNO}_3\text{)}$

Ligando	Reacções	Constante	Valor
Ácido Metiliminodiacético (MIMDA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$	$\log \beta_{11}$	5,92
	$2 \text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{L}_2^{2-}$	$\log K_D$	3,41
	$2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{L}_2^{2-} + 2 \text{H}^+$	pK	8,43
Ácido Hidroxiethyliminodiacético (HIMDA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$	$\log \beta_{11}$	5,86
	$2 \text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{L}_2^{2-}$	$\log K_D$	3,40
	$2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{L}_2^{2-} + 2 \text{H}^+$	pK	8,32
Ácido Etilenodiamino NN'-dia- cético (EDDA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{L}^- + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{L}$	$\log \beta_{11}$	5,96
Ácido Etilenoglicol-bis-(amino- etiléter)tetracético (EGTA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^-$	$\log \beta_{11}$	5,98
	$2 \text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{L}_2^{4-}$	$\log K_D$	3,48
	$2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{L}_2^{4-} + 2 \text{H}^+$	pK	8,48
	$2 \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_2^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	pK ₁	7,60
	$\text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_2^{2(n-1)-} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_n^{2n-} \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	pK _n	7,60
Ácido Etilenodiaminotetracético (EDTA)	$\text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-} + \text{H}^+ \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^-$	$\log \beta_{11}$	5,62
	$2 \text{UO}_2(\text{OH})\text{HL}^{2-} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{L}_2^{4-}$	$\log K_D$	3,27
	$2 \text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})\text{HL}^- \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_2(\text{OH})_2 \text{H}_2\text{L}_2^{4-} + 2 \text{H}^+$	pK	7,97
	$2 \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_2^{2-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	pK ₁	7,38
	$\text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_2^{2(n-1)-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + \text{B} \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{B}[\text{B}(\text{OH})_2]_n^{2n-} \cdot 2 \text{H}_2\text{O} + 2 \text{H}^+$	pK _n	7,08

Na Tabela III apresentam-se as constantes de ionização e de formação dos complexos polinucleares provenientes de reacções de olação de todos os complexos simples estudados.

Com os valores obtidos verifica-se uma relação linear entre as constantes de ionização da molécula de água do complexo ($\log \beta_{11}$ ou $\text{pK}_{\text{H}_2\text{O}}$) e a última constante de ionização da complexona ($\log K_{\text{HL}}$ ou $\text{pK}_{>\text{NH}^+}$) o que é de esperar porque quanto mais elevada for a basicidade da complexona, maior será a densidade electrónica no átomo central de urânio e como a capacidade receptora deste átomo não é ilimitada diminui a sua tendência para atrair electrões dos restantes átomos doadores, dificultando a ionização da molécula de água coordenada no plano equatorial.

Os resultados obtidos neste trabalho permitem também tirar algumas conclusões sobre a estrutura dos complexos de uranilo formados com complexonas.

Assim os dados experimentais actualmente disponíveis apoiam a configuração linear para o grupo uranilo e quaisquer outros ligandos que se coordenem ao átomo de urânio só o podem fazer num plano perpendicular ao eixo do grupo $\text{O} \equiv \text{U} \equiv \text{O}^{2+}$ (plano equatorial) ou alternadamente acima e abaixo deste plano formando um polígono não plano à volta do átomo de urânio (15) o que no entanto origina repulsões intramoleculares e portanto enfraquece as ligações.

Recentemente H. T. EVANS (16) verificou, por estudos cristalográficos, que o número de coordenação 5 para o ião uranilo é tão provável como o 4 e o 6 e o autor concluiu até que para muitos complexos em que se admitia que os ligandos se coordenavam formando um hexágono não plano, o número de coordenação deve ser muito provavelmente 5. Assim o número de coordenação 6 só será possível para ligandos bidentados altamente polarizados como por exemplo carbonato, acetato,

nitrate, etc.; com os grupos mais volumosos o número de coordenação do ião uranilo diminui para 5 e até para 4 nos casos mais desfavoráveis, que parecem ser os números mais prováveis. Os nossos resultados podem ser interpretados satisfatoriamente de acordo com estas ideias admitindo a coordenação em bipirâmide pentagonal para o átomo de urânio como indicámos anteriormente. Assim muito provavelmente a coordenação pelo grupo iminodiacetato permite a ocupação por uma ou talvez duas moléculas de água no plano equatorial e a dar-se a reacção de olacção uma daquelas moléculas seria expelida em cada unidade constituinte para formar dímeros com duas pontes hidroxilo; o caso dos complexos 2:1 metal/ligando é idêntico, repetindo-se o processo em cada extremo da cadeia.

A formação do complexo do tipo $UO_2(H_2O)L$ com o ligando etilenodiamino N, N' diacetato confirma também as ideias expostas pois o ligando actua como tetradentado, tendo além disso o complexo uma molécula de água coordenada no plano equatorial o que confere ao ião uranilo o número de coordenação 5. Como a espécie formada não se dimeriza isso implica que um número de coordenação superior a 5 não é possível e como não há qualquer razão para supor que os complexos com esta complexona sejam substancialmente diferentes dos obtidos com as restantes conclui-se que 5 é de facto o número de coordenação máximo no plano equatorial para os complexos formados com os ácidos poliaminocarboxílicos.

BIBLIOGRAFIA

1. Silva, J. J. R. F. da, Simões, M. L. S. e Moura, M. L., *Mem. Acad. Ciênc. Lisboa*, **11**, 31 (1967).
2. Silva, J. J. R. F. da, e Simões, M. L. S., *Talanta*, **15**, 1609 (1968).
3. Silva, J. J. R. F. da e Simões, M. L. S., Trabalho a publicar no *J. Inorg. Nucl. Chem.*

4. Stary, J. e Pásilova, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **17**, 361 (1961).
5. Rajan, K. S. e Martell, A. E., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 1927 (1964).
6. Bhat, T. R. e Krishnamurthy, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 587 (1964).
7. Silva, J. J. R. F. da, *Rev. Port. Quím.*, **7**, 230 (1965).
8. Silva, J. J. R. F. da e Simões, M. L. S., *Rev. Port. Quím.*, **7**, 137 (1965).
9. Silva, J. J. R. F. da e Simões, M. L. S., Trabalho a publicar na *Rev. Port. Quím.*
10. Schwarzenbach, G., «Advances in Inorganic and Radiochemistry», Vol. 3, Academic Press, New York, 1960.
11. Rossotti, F. e Rossotti, H., «Determination of Stability Constants», McGraw-Hill, New York, 1961, p. 375.
12. Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **10**, 186 (1956).
13. Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 299 (1954).
14. Sillén, L. G., *Acta Chem. Scand.*, **8**, 318 (1954).
15. «Complex Compounds of Uranium», Ed. I. I. Chernyau, Israel Program for Scientific Translations, Jerusalém, 1966, p. 357-360.
16. Evans Jr., H. T., *Science*, **141**, 154 (1963).

ABSTRACT

Stability constants of 1:1 and 2:1 metal-to-ligand chelates of uranyl and several poly-aminocarboxylate ligands similar to alkyliminodiacetic acid(I), diaminoalcanetetracetic acid(II) and diamino-ethanediacetic acid(III) have been determined. A linear correlation of the stability constants of the chelates with the basic strength of the ligands is verified and the exceptions discussed in terms of their structures. The heats and entropies of formation of the uranyl chelates of some polyaminocarboxylate ligands have been determined by potentiometric titrations over a wide range of temperatures. It is showed the higher affinity of uranium for oxygen rather than for nitrogen atoms and confirmed the high degree of hydration of that ion in aqueous solution. All these complexes undergo oligation reactions with the exception of those formed with ligands III. Constants for the hydrolysis and polymerization of the species 1:1 and 2:1 of the ligands I and II have been determined. Possible structures for these species are discussed; data seems to support an equatorial coordination number of five for the uranyl cation in these complexes.

ALFREDO P. GOUVEIA

A. J. A. DE GOUVEIA

GABRIELA S. FIGUEIREDO

ABÍLIO M. DA SILVA

Laboratório Químico da Universidade
Coimbra



MÉTODOS MICRO-ANALÍTICOS DE DOSAGEM DA PLUMBAGINA E NAFTOQUINONAS RELACIONADAS, EM SOLUÇÕES AQUOSAS E EM MEIOS FISIOLÓGICOS. DIFERENÇAS DE COMPORTAMENTO COM A ESTRUTURA⁽¹⁾

Estabelece-se um método micro-analítico para determinação quantitativa da plumbagina, empregando 4-carboxifenil-hidrazina que permite distinguir entre as 5-hidroxi e 1-4-naftoquinonas e as que não têm o grupo hidroxilo nesta posição. Ao contrário do que se passa com a menadiona não foi possível recuperar a plumbagina do sangue do plasma ou das soluções aquosas da cisteína pelos métodos descritos. Propõe-se uma interpretação da reacção corada da di-hidrazona e da estabilidade da ligação da plumbagina com o sangue, o plasma e a cisteína.

1 — INTRODUÇÃO

Muitas naftoquinonas são produtos naturais, com notáveis propriedades fisiológicas — anti-hemorrágicas, bacteriostáticas, com larga aplicação em quimioterapia. Dentre as naftoquinonas-1,4, temos considerado particularmente a *plumbagina* (2-metil-5-hidroxi-naftoquinona-1,4), agulhas alaranjadas, p.f.77°C, encontrada em plantas do género *Plumbago* (existentes no Portugal europeu e ultramarino) e também em plantas das famílias das Droseráceas e das Ebanáceas. A quinona tem cheiro irritante, afecta a membrana mucosa, tinge a pele e é vesicante. As raízes, os frutos, a seiva, de plantas que contêm a quinona, são utilizados em várias regiões com fins específicos (1).

2 — MICRO-ANÁLISE DA PLUMBAGINA

DENOËL (2) (1949) extrai as naftoquinonas com clorofórmio, em meio ácido, com passagem subsequente para hidróxido de sódio diluído. Não distingue a presença de antraquinonas.

O *Codex Medicamentarius Gallicus* (3) (1949) destila as preparações em meio fosfórico e identifica a plumbagina destilada por adição de hidróxido de sódio.

GORIS e LIOT (4) (1949) utilizam o processo anterior e doseiam a plumbagina colorimetricamente com o reagente de acetato de níquel a 5 por cento — cor vermelha vinosa.

PRISTA *et al.* (5) (1959) destilam a plumbagina em corrente de vapor de água e utilizam a reacção de cor anterior, com medidas de extinção em 560 m μ .

2.1 — SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA PLUMBAGINA

No presente trabalho, verificou-se que por destilação de solventes (clorofórmio ou éter etílico) de soluções de plumbagina havia perdas desta substância, variáveis com a temperatura de evaporação. A partir duma solução de plumbagina, em clorofórmio, com 2,5 μ g/ml, por destilação a 50°C

⁽¹⁾ Trabalho apresentado ao XXIX Congresso Luso-Espanhol para o Progresso das Ciências, realizado em Lisboa em Abril de 1970.

e 80°C, obtiveram-se os seguintes resultados, por determinação de extinções em 425 m μ :

$$50^{\circ}\text{C} \quad E_{1\text{cm}}^{1\%} = 4100$$

$$80^{\circ}\text{C} \quad E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2225$$

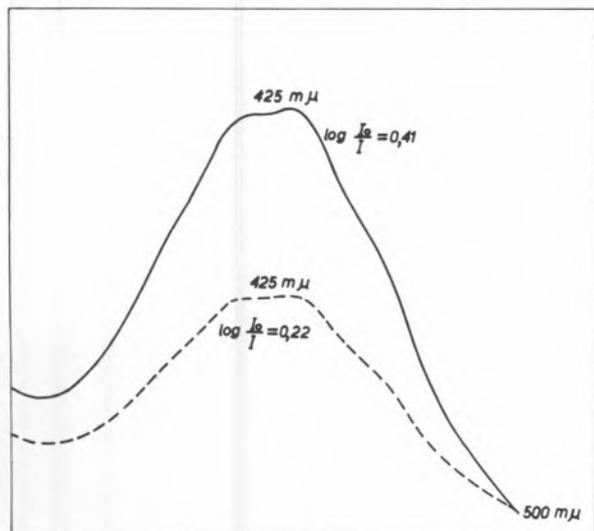


Fig. 1 — Plumbagina em CHCl₃

$c = 2,5 \mu\text{g/ml}$
 ——— destilado a 50°C
 - - - - - destilado a 80°C

Ensaio, realizados nas mesmas condições mas utilizando como solvente o éter etílico, mostraram igualmente perdas apreciáveis por evaporação.

As separações da plumbagina por extracção com clorofórmio ou éter e sequente extracção com solução aquosa, diluída, de hidróxido de sódio, dão perdas em virtude da instabilidade da plumbagina em meio alcalino; a redução com excesso de hidrossulfito de sódio, em meio alcalino, e seguinte acidulação e oxidação com peróxido de hidrogénio, ou cloreto férrico, dão destruição praticamente total da plumbagina; se a redução for feita com pequenas quantidades de hidrossulfito e mantivermos a técnica anterior, verifica-se somente uma recuperação parcial da quinona; assim, este método de separação e de concentração não é utilizável; também, a dosagem em meio alcalino, com hidróxido de sódio, não é quantitativa.

Em virtude destes resultados, experimentaram-se outras técnicas, para a separação e concentração da plumbagina, e fixámos o seguinte processo,

em que se verifica uma recuperação praticamente total. Destila-se a solução com plumbagina em corrente de vapor de água, havendo um arrastamento total da quinona por destilação de cerca de 10 por cento do volume inicial; acidula-se o destilado com ácido clorídrico e, para prosseguimento da purificação e redução de volume, passa-se o destilado através duma pequena coluna de Dowex 2X8 (Fluka), previamente lavada com uma solução aquosa, diluída, de ácido clorídrico, ou de cloreto de potássio acidulado. A plumbagina é retida no topo da coluna e, em seguida, eluída com 3 ml de metanol, a que se juntou uma gota de ácido clorídrico concentrado.

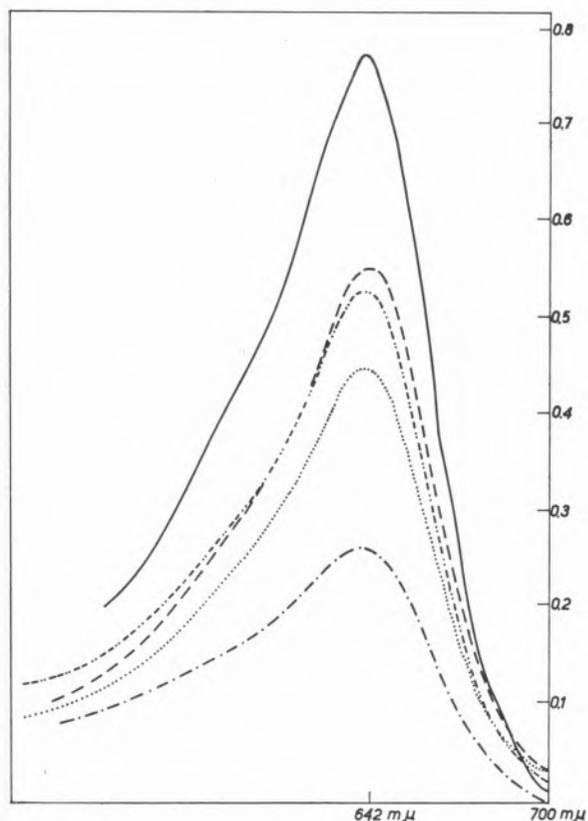


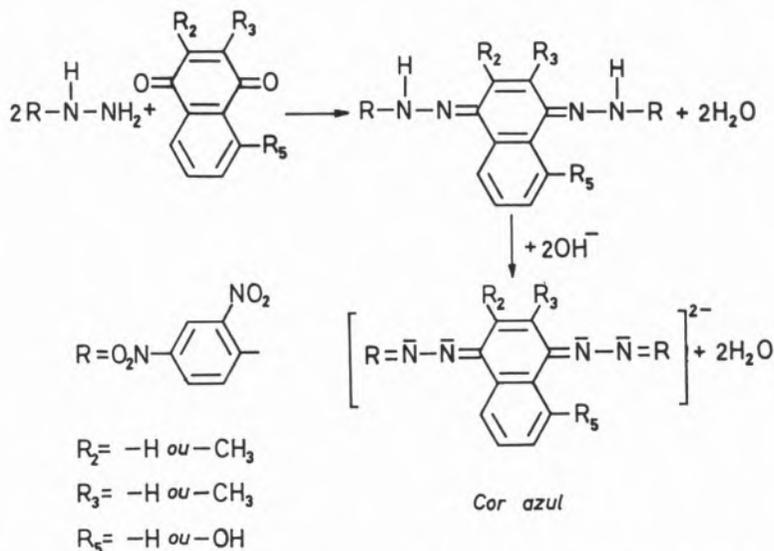
Fig. 2 — Reagente 2

- . - . - . 1h	$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 2160$	70°
..... 1h 30m	$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 3680$	70°
- - - - - 2h 30m	$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 4480$	70°
———— 3h	$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 6240$	70°
- - - - - 3h	$E_{1\text{cm}}^{1\%} = 4240$	80°

2.1.1 — Escolha de reagentes

Fixamo-nos nos seguintes compostos:

- (1) 4-nitrofenil-hidrazina;
- (2) 2,4-dinitrofenil-hidrazina;
- (3) 4-carboxifenil-hidrazina;



os dois primeiros foram usados anteriormente em ensaios colorimétricos de compostos de α -dicarbonilos ou de dicarbonilos conjugados (6); a utilização da 4-carboxifenil-hidrazina foi escolhida para termos um reagente da mesma natureza de (2), mas com o efeito de grupos menos acentuado (substituição dos dois grupos nitroilos, nas posições 2 e 4, por um único grupo carboxilo na posição 4, e mais variadas possibilidades de desprotonização.

A nossa atenção fixou-se especialmente nos reagentes (2) e (3).

2.1.2 — Reacção de cor

Aos 3 ml de eluato juntou-se 1 ml de solução de fenil-hidrazina substituída (reagentes (2) ou (3)); a reacção de formação de hidrazonas procedeu-se a várias temperaturas, tempos, acidez e concentrações das hidrazinas; após a reacção e arrefecimento, diluiu-se o sistema com água e extraíu-se com éter etílico; a solução etérea seca-se, evapora-se e junta-se o reagente básico (piridina ou dimetil-sulfóxido com 2 por cento de dietanolamina); dissolve-se e faz-se a colorimetria da solução.

As reacções são representadas pelas equações químicas representadas acima.

2.1.3 — Comportamento com a 2,4-dinitrofenil-hidrazina

Com este reagente, a formação de cor em meio alcalino, com naftoquinonas-1,4, dá-se semelhantemente para todas as quinonas estudadas, não

havendo possibilidade de distinguir qualitativamente as naftoquinonas que contém ou não um grupo hidroxilo na posição 5, mesmo com mudança de solventes (utilização da piridina ou do dimetil-sulfóxido).

A 2,4-dinitrofenil-hidrazina é apropriada para a determinação quantitativa da plumbagina. A di-hidrazona em meio alcalino (piridina com 2 por cento de dietanolamina) dá uma cor azul muito intensa, λ_{\max} 642 m μ , $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 6240$, utilizando o reagente com a concentração de 0,1 g/100 ml em ácido clorídrico 2N, e executando a formação da di-hidrazona a 70°C, durante 3 horas. As escolhas de concentração do reagente, do tempo de reacção e da temperatura estão exemplificadas na fig. 2. Nas nossas determinações utilizámos concentrações de plumbagina de 20 a 50 $\mu\text{g}/1$, podendo, contudo, ser muito inferiores, visto que para $E_{1\%}^{1\text{cm}} = 6240$ podemos trabalhar com 1 a 5 μg da quinona. A remoção do excesso de 2,4-dinitrofenil-hidrazina faz-se com a pentanodiona-2,4 sem perda de cor.

2.1.4 — Comportamento com 4-carboxifenil-hidrazina em meio alcalino

- a) Em piridina com 2 por cento de dietanolamina:

Naftoquinona-1,4	Cor amarela	Não apresenta absorção selectiva entre 400 e 700 $m\mu$
2-metilnaftoquinona-1,4 (Menadiona)	Cor amarela	Apresenta uma inflexão muito fraca entre 540 e 600 $m\mu$ e outra mais intensa entre 450 e 480 $m\mu$
5-hidroxi-naftoquinona-1,4 (Juglona)	Cor vermelha vinosa	λ_{max} 572 $m\mu$
2-metil-5-hidroxi-naftoquinona-1,4 (Plumbagina)	Cor vermelha vinosa	λ_{max} 586 $m\mu$
3-metil-5-hidroxi-naftoquinona-1,4	Cor vermelha vinosa	λ_{max} 578 $m\mu$

A 5-hidroxi-naftoquinona-1,2 dá com dificuldade (tempo de reacção 18 horas a 50°C) cor vermelha, λ_{max} 520 $m\mu$ (fig. 3).

Verifica-se, assim, em meio básico de piridina e dietanolamina, um comportamento diferente nos compostos que contêm ou não o grupo hidroxilo na posição 5. Sem o grupo hidroxilo, a formação da cor vermelha não se dá, enquanto com o hidroxilo na posição 5 a reacção de cor vermelha é positiva, permitindo distinguir as duas classes de compostos. Com o grupo hidroxilo afastado do grupo

ortoquinónico (5-hidroxi-naftoquinona-1,2), a reacção de cor é mais difícil e o máximo encontra-se deslocado para menor comprimento de onda. Na reacção de 4-carboxifenil-hidrazina com as 5-hidroxi-naftoquinonas-1,4, em meio de piridina-dietanolamina, os máximos de absorção, comparados com os obtidos na mesma reacção por intermédio da 2,4-dinitrofenil-hidrazina, encontram-se deslocados de cerca de 50 a 60 $m\mu$ para menores comprimentos de onda. Também as intensidades das extinções são mais baixas e errantes pelos efeitos

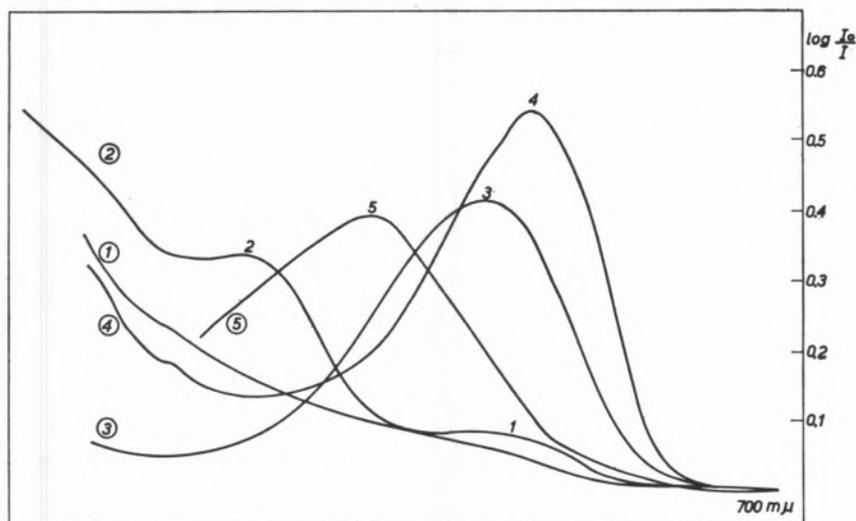


Fig. 3 — Reagente: *p*-Carboxifenil-Hidrazina

Solvente: Piridina + 2 % de Dietanolamina

$c=2,5 \mu\text{g/ml}$

1 — Naftoquinona-1,4

2 — 2-metilnaftoquinona-1,4 (Menadiona)

3 — 5-hidroxi-naftoquinona-1,4 (Juglona)

4 — 2-metil-5-hidroxi-naftoquinona-1,4 (Plumbagina)

5 — 5-hidroxi-naftoquinona-1,2

de tempo e temperatura. Deste modo, a reacção com a 4-carboxifenil-hidrazina tem interesse no sentido qualitativo da determinação da presença do grupo hidroxilo na posição 5 de naftoquinonas-1,4, mas sob o ponto de vista quantitativo é preferível a reacção com a 2,4-dinitrofenil-hidrazina.

b) Em dimetilsulfóxido com 2 por cento de dietanolamina:

em ácido clorídrico 2N, e manter a 70°C, durante 3 horas; juntar 2 gotas de pentanodiona-2,4; arrefecer à temperatura ambiente e diluir com água até 15 ml; juntar 5 ml de éter etílico e agitar bem; deixar separar as fases e extrair novamente com éter (5 ml). Juntar as soluções etéreas; evaporar o éter e adicionar ao resíduo, com uma pipeta, 10 ml do reagente de piridina com 2 por cento de dietanolamina; dissolver bem o resíduo e deter-

	Cor	λ_{max}
Naftoquinona-1,4	Vermelha	550 m μ
2-metilnaftoquinona-1,4 (Menadiona)	Vermelha	562 m μ
5-hidroxinaftoquinona-1,4 (Juglona)	Vermelha	555 m μ
2-metil-5-hidroxinaftoquinona-1,4 (Plumbagina)	Vermelha vinosa	585 m μ
3-metil-5-hidroxinaftoquinona-1,4	Vermelha	562 m μ
5-hidroxinaftoquinona-1,2	Vermelha	530 m μ

Neste caso a reacção de cor processa-se análogamente quer haja ou não na molécula o grupo hidroxilo na posição 5. As intensidades de absorção são aproximadamente iguais, nos dois meios básicos, com os compostos que têm o grupo hidroxilo na posição 5, e os máximos, em dimetilsulfóxido, encontram-se deslocados, cerca de 5 a 15 m μ , para menores comprimentos de onda; no caso da 5-hidroxinaftoquinona-1,2 o deslocamento é reverso. Esta diferença de comportamento nos dois solventes — piridina e dimetilsulfóxido — deve-se provavelmente à grande disparidade nos valores das constantes dieléctricas dos dois líquidos: piridina $\epsilon_{25}^0=12,3$, dimetilsulfóxido $\epsilon_{20}^0=48,9$.

2.2 — Método micro-analítico de dosagem da plumbagina em solução aquosa

2 a 50 μ g de plumbagina em solução aquosa; destilar em corrente de vapor de água até obter cerca de 10 por cento do volume inicial da solução; acidular o destilado com ácido clorídrico e passá-lo através de uma coluna de Dowex 2X8 (Fluka), com as dimensões de 0,9 cm de diâmetro e 2 cm de altura, previamente lavada com uma solução aquosa, diluída de ácido clorídrico; a plumbagina retida no topo da coluna, é eluída com 3 ml de metanol a que se juntou uma gota de ácido clorídrico concentrado; juntar ao eluato 1 ml da solução de 2,4-dinitrofenil-hidrazina, a 0,1 por cento,

minar a absorvência em 642 m μ . Absorvência por μ mole/ml: 117,1.

2.2.1 — Determinação qualitativa da presença de naftoquinona-1,4, com grupo hidroxilo na posição 5

Reagente: Solução a 1 por cento de 4-carboxifenil-hidrazina, em ácido clorídrico N.

Procede-se como no caso anterior, determinando a absorvência no máximo de absorção, ou melhor, obtendo a curva de absorção entre 500 e 700 m μ .

2.3 — TENTATIVAS DE RECUPERAÇÃO DA PLUMBAGINA A PARTIR DO SEU PRODUTO DE REACÇÃO COM O PLASMA SANGUÍNEO OU COM A CISTEÍNA

a) Reacção com o plasma

A reacção da plumbagina com o plasma sanguíneo é rápida. Se misturarmos 2 ml de plasma com 1 ml duma solução aquosa de plumbagina, com 50 μ g da quinona, após 45 minutos, a 37°C, não é reconhecível a plumbagina livre. A reacção das naftoquinonas-1,4 com o plasma sanguíneo e proteínas atribui-se à formação de tio-éteres, por intermédio de grupos sulfidrilos livres das proteínas que atacam as posições 2 ou 3 do grupo quinónico (7); a reacção do sangue com a menadiona e tentativas de recuperação foram estudadas por CANADY e ROE (8) (1956).

Com o fim de realizarmos a dosagem micro-analítica da plumbagina ligada às proteínas do plasma sanguíneo, experimentámos vários métodos de cisão da ligação de tio-éter, nomeadamente, por reacções de hidrólise em várias condições, seguidas de extracções com clorofórmio ou éter etílico.

Adoptámos a seguinte sequência de operações, só modificadas nas temperaturas e tempos de reacção e mudanças nos agentes redutores ou oxidantes: Misturar 2 ml de plasma com 2 ml de solução de plumbagina e deixar durante algumas horas. Juntar 4 g de cloreto estanoso (reductor), 10 ml de água e 15 ml de ácido clorídrico concentrado e aquecer na estufa a temperaturas determinadas (entre 70° e 140°C), por tempos também variáveis (até 17 horas). Arrefecer e tratar com a solução aquosa de cloreto férrico (20 g/80 ml), neste caso o oxidante. Extrair com éter etílico. Lavar o éter duas vezes com ácido clorídrico e três vezes com água. Extrair com solução diluída de soda cáustica (5 ml) e verificar se há cor. Se a houver, num outro ensaio, evitar a extracção com soda cáustica e proceder, a seguir à oxidação, como está indicado no método micro-analítico de dosagem da plumbagina em solução aquosa.

Noutros ensaios, utilizamos como agentes redutores o hidrossulfito de sódio e o níquel de Raney em meio acético, e como oxidante o peróxido de hidrogénio a 130 volumes, o ferricianeto de potássio ou o dicromato de potássio.

Em todos os casos a recuperação foi deminuta ou nula, indicando grande estabilidade do tio-éter, ou a actuação doutras possibilidades, como forte adsorção, polimerização ou destruição da quinona. CANADY e ROE (8), por hidrólise com ácido clorídrico e cloreto estanoso, recuperaram da mistura de sangue e menadiona, cerca de 90 por cento da quinona. Isto mostra, em comparação com os nossos resultados, que no caso da plumbagina, com um grupo hidroxilo na posição 5 do grupo naftoquinónico, esta, na hipótese da formação duma ligação de tio-éter, se encontra muito mais fortemente ligada aos constituintes proteicos do sangue, tornando impossível, pelos métodos experimentados, a recuperação da quinona.

b) *Reacção com a cisteína*

Seguindo a mesma sequência de operações, com substituição do plasma por solução aquosa de

cisteína, os resultados são comparáveis, com fraca recuperação de plumbagina.

c) *Ensaio em branco, sem plasma ou sem solução de cisteína*

Verifica-se a recuperação praticamente total da plumbagina.

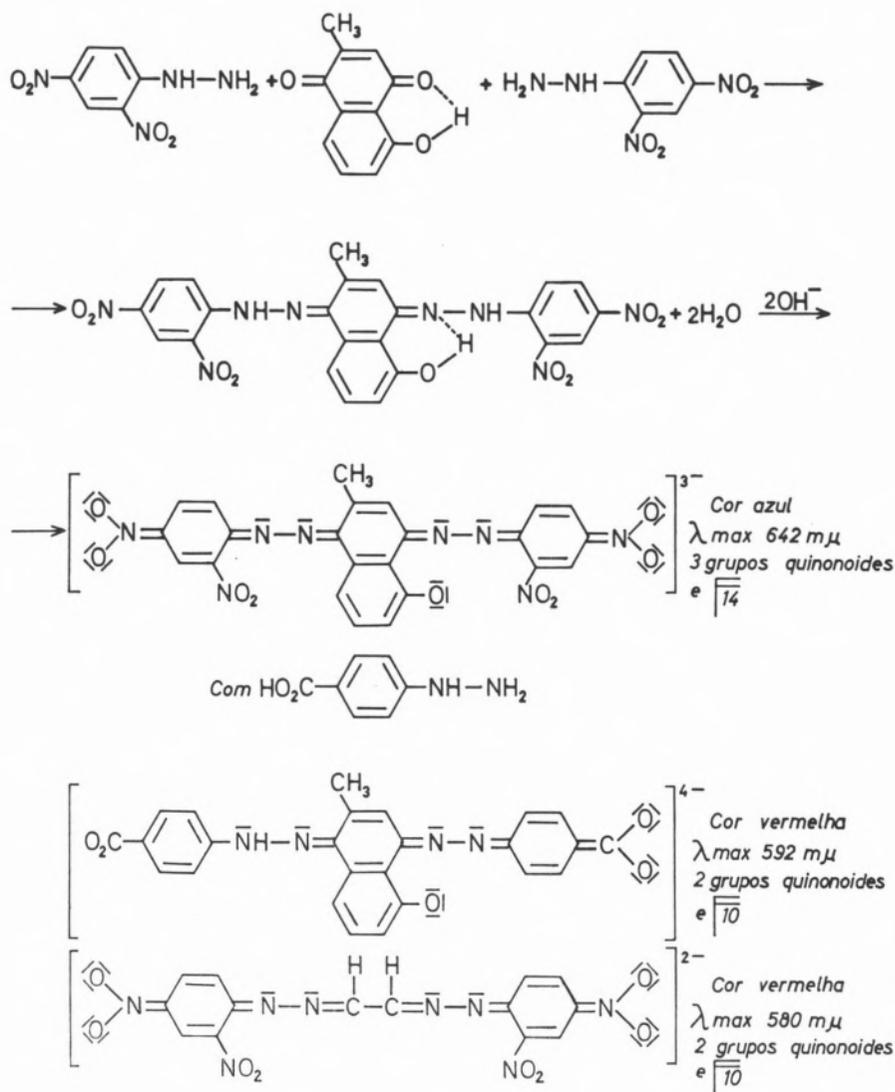
Associando os nossos resultados experimentais com os obtidos por CANADY e ROE, respeitantes à menadiona, parece poder concluir-se que nos dois casos se verifica a formação de um tio-éter, com ligação muito mais estável no caso da plumbagina.

3 — *DISCUSSÃO E INTERPRETAÇÃO DE ALGUNS RESULTADOS EXPERIMENTAIS*

3.1 — *COMPORTAMENTO DAS NAFTOQUINONAS COM A 4-CARBOXIFENIL-HIDRAZINA*

A cor azul (λ_{\max} 615 a 645 m μ), obtida com as 2,4-dinitrofenil-hidrazonas das naftoquinonas-1,4 em meio alcalino, é atribuída à presença nas moléculas de 3 grupos quinonoides conjugados. Se considerarmos compostos com grupos de α -dicarbonilo, a cor obtida é vermelha vinosa (λ_{\max} 570 a 590 m μ) e neste caso temos 2 grupos quinonoides conjugados.

Se considerarmos a di-hidrazona da plumbagina obtida com a 4-carboxifenil-hidrazina, em meio ácido, e a tratarmos em seguida com a solução a 2 por cento de dietanolamina em piridina, a cor obtida é vermelha vinosa, λ_{\max} 592 m μ , devendo assim corresponder a um grupo cromóforo semelhante ao das di-hidrazonas derivadas de compostos com grupos de α -dicarbonilo. Isto pressupõe a existência apenas de dois grupos quinonoides conjugados e, por consequência, apenas a remoção de um protão dum dos grupos hidrazónicos (Quadro II). A remoção dar-se-ia preferencialmente no grupo hidrazónico próximo do grupo fenólico da plumbagina, pois, por ligação de hidrogénio ao átomo de azoto, diminuiria a carga negativa deste átomo e assim facilitaria a desprotonização. Nestas condições, a molécula desta di-hidrazona no meio alcalino, acima definido, teria a mesma ordem de insaturação das moléculas das di-hidrazonas dos compostos de α -dicarbonilo, dois grupos quinonoides num sistema conjugado de



10 ligações duplas. A 5-hidroxi-naftoquinona-1,2-bis(4-carboxifenil-hidrazona), com difícil obtenção de cor vermelha, $\lambda_{\text{max}} 520 \text{ m}\mu$, em que o grupo hidroxilo, na posição 5, se encontra afastado do grupo quinónico-1,2, no meio alcalino de piridina-dietanolamina, apenas deverá dar a desprotonização fácil dos grupos carboxílicos.

3.2—ESTABILIDADE DOS PRODUTOS DE REACÇÃO DA PLUMBAGINA COM A CISTEÍNA E COM AS PROTEÍNAS DO PLASMA

Em referência à grande estabilidade dos produtos de reacção da plumbagina com a cisteína ou com

as proteínas do plasma, em comparação com o comportamento da menadiona, aquela terá de ser interpretada pela presença do grupo hidroxilo na posição 5. Verificou-se, pela ausência da banda do grupo hidroxilo na região infravermelha do espectro, uma forte ligação de hidrogénio do grupo hidroxilo da plumbagina com o oxigénio do carbonilo na posição 4. Esta ligação terá como efeito uma diminuição da densidade electrónica na posição 3 do anel quinónico e, consequentemente, uma reacção dessa posição para a reacção de carácter nucleofílico com o grupo sulfidrílo e maior estabilidade do produto resultante.

BIBLIOGRAFIA

1. Thomson, R. H., «Naturally Occuring Quinones», Butterworths, London, 1957.
2. Denoël, A., *J. Pharm. Belg.*, **4**, 3 (1949).
3. «Codex Medicamentarius Gallicus», 1949.
4. Goris, A. e Liot, A., «Pharmacie Galénique», Paris, 1949.
5. Prista, L. N., Morgado, R. e Machado, M. L., *Anais Fac. Farm. Porto*, **19**, 71 (1959).
6. Johnson, D. P., Critchfield, F. E. e Ruch, J. E., *Anal. Chem.*, **34**, 1389 (1962).
7. Fieser, L. F., *Ann. Int. Med.*, **15**, 648 (1941).
Fieser, L. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **69**, 2335, 2338 (1947).
8. Canady, W. J. e Ree, J. H., *J. Biol. Chem.*, **220**, 571 (1956).

ABSTRACT

A microanalytical method of quantitative determination of plumbagin was established. Using 4-carboxyphenyl-hidrazine, was established a micro-analytical method which allows the distinction between the 5-hydroxy-1,4-naphthoquinones and those without the hydroxyl group in that position. Contrary to the behaviour of menadione, it was not possible to recover plumbagin from blood, plasma or aqueous solutions of cysteine by the indicated methods. It is proposed an interpretation of the di-hidrazone colour reactions and of the stability of bondage between blood plasma proteins, or cysteine, and plumbagin.

NOTA

RADIÓLISE γ DO 1,2-DI-IODOBENZENO

1 — INTRODUÇÃO

A obtenção de bifenileno e trifenileno a partir de compostos benzénicos monocíclicos tem sido atribuída, nalguns casos, à formação intermédia do radical benzino-(1,2):

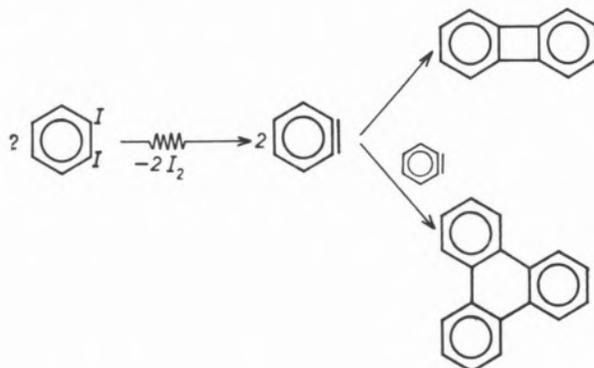


Assim, um precursor volátil do bifenileno, formado na fotólise em feixe pulsado do benzeno-diazónio-2-carboxilato (3) foi experimentalmente identificado como sendo benzino tendo-se também demonstrado que se formam arinos por fractura térmica de alguns disubstituídos monocíclicos (4, 5, 6, 7). Afirmou-se, igualmente, que se forma trifenileno na fotólise de

1,2-di-iodobenzeno em benzeno (8) e sugeriu-se que a inibição (causada pelo iodo libertado) do prosseguimento da reacção, era devida a uma recombinação dos produtos da fotólise com retorno ao composto inicial.

O significado teórico e prático dos mecanismos de reacção envolvidos nestes processos, levou-nos a considerar de interesse o estudo da decomposição do 1,2-di-iodobenzeno sob o efeito das radiações ionisantes. Com efeito, era muito possível que a inibição produzida pelo iodo libertado, atrás citada, tivesse simplesmente uma causa física: aumento de opacidade das soluções relativamente à radiação ultra-violeta utilizada. Se assim fosse, o maior poder penetrante da radiação γ iria permitir obter rendimentos de reacção substancialmente mais elevados.

Ao iniciarmos o nosso trabalho e de acordo com previsões de certos autores admitíamos, *a priori*, que por efeito da radiação γ se formariam o dímero e o trímero do benzino de acordo com os mecanismos de reacção

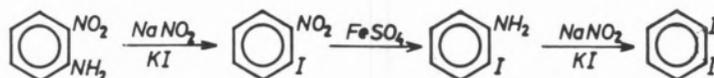


2 — TÉCNICA EXPERIMENTAL

Nas irradiações utilizámos radiação γ proveniente duma pequena fonte de cobalto 60 e dos produtos de fissão do RPI.

Para a separação e identificação de alguns dos produtos de radiólise utilizámos a cromatografia em camada fina e a espectrofotometria (espectrofotómetro Zeiss PMQ II). Os estudos espectrofotométricos foram realizados após separação do iodo por agitação com bisulfito. Para obtenção dos espectros dos diferentes compostos estudados utilizou-se um espectrofotómetro registador Baush & Lomb.

O 1,2-di-iodobenzeno foi sintetizado de acordo com a técnica clássica (9):



Utilizámos uma amostra de bifenileno em tempos cedida pelo Prof. William Baker (Inglaterra). Os restantes compostos utilizados foram produtos comerciais pró-análise.

A separação cromatográfica dos produtos de radiólise foi realizada em alumina contendo cerca de 5 % de sulfato de cálcio e utilizando como eluente o 2,2,4-trimetilpentano.

Fizeram-se duas séries de experiências:

- (i) irradiações do 1,2-di-iodobenzeno dissolvido em benzeno (solução 10^{-5} a 10^{-1}M) com doses variando entre 1 e 5 Mrad;
- (ii) irradiações de 1,2-di-iodobenzeno puro, no estado líquido (p.f. $\approx 27^\circ\text{C}$) com doses até 30 Mrad.

Para efeitos de comparação com a série de experiências citadas em (i) o composto puro, após irradiação, era dissolvido em benzeno antes de se proceder à separação cromatográfica dos produtos de radiólise.

3 — RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Como se verifica pelos cromatogramas 1 a 3, não se forma trifenileno quer na radiólise do 1,2-di-iodobenzeno puro, quer nas suas soluções.

Foi também possível constatar os factos seguintes:

3.1 — o bifenileno e o bifenilo, em solução benzénica, apresentam o mesmo Rf;

FRONTEIRA

FRONTEIRA

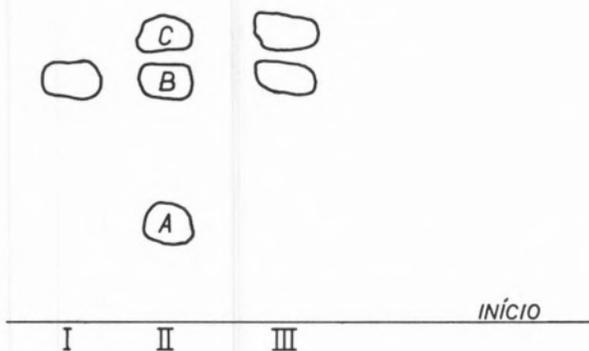


Fig. 1 — Cromatograma do benzeno irradiado (I), duma solução benzénica, padrão, contendo trifenileno, bifenileno, bifenilo e 1,2-di-iodobenzeno (II) e duma solução 10^{-3}M de 1,2-di-iodobenzeno irradiado em benzeno (III). Dose absorvida $\sim 1,3$ Mrad.

A — trifenileno; B — bifenileno + bifenilo; C — 1,2-di-iodobenzeno.

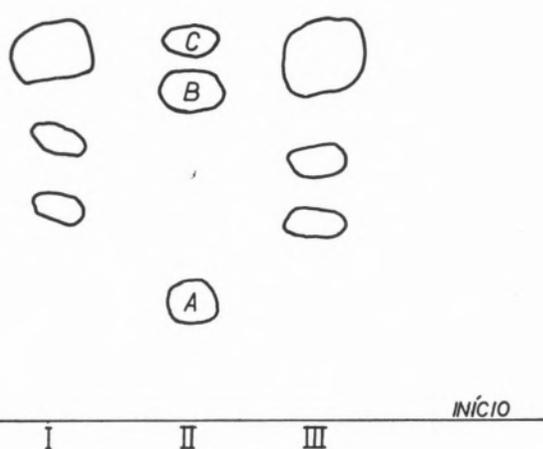


Fig. 2 — Cromatogramas obtidos após radiólise de amostras de 1,2-di-iodobenzeno no estado puro. Dose ≈ 30 Mrad.

I e III — cromatogramas do produto irradiado dissolvido em benzeno; II — solução benzénica padrão.

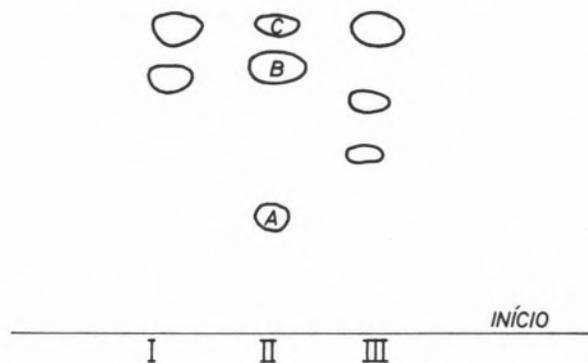


Fig. 3 — Comparação entre os cromatogramas dum solução $10^{-1}M$ e de 1,2-di-iodobenzeno puro, após irradiação. Dose absorvida, 5 Mrad.

- I — solução $10^{-1}M$
 II — solução padrão
 III — 1,2-di-iodobenzeno puro

3.2 — não foi possível detectar, espectrofotometricamente, a formação radiolítica do bifenileno — este composto possui um máximo de absorção a $365 m\mu$ com uma absorvidade molar de $9.200 l.M^{-1}.cm^{-1}$ (ver fig. 4);

3.3 — o Rf da mancha correspondente aos derivados bicíclicos diminui quando aumenta a concentração inicial em 1,2-di-iodobenzeno, sugerindo uma mudança gradual na composição dos compostos adsorvidos;

3.4 — no caso das radiólises do 1,2-di-iodobenzeno puro forma-se, no cromatograma, uma outra mancha com Rf intermédio entre o considerado em 3.3 e o Rf do trifenileno (figs. 2 e 3);

3.5 — a quantidade de iodo libertado na radiólise, aumenta com a dose absorvida; assim, sob o efeito da radiação γ , não se verifica qualquer inibição no prosseguimento da reacção á medida que a radiólise se processa;

3.6 — para uma mesma dose absorvida, o 1,2-di-iodobenzeno no estado puro produz menor quantidade de iodo livre do que as suas soluções em benzeno;

3.7 — o principal produto da radiólise das soluções benzénicas diluídas é o bifenilo (identificado pelo seu Rf e por espectrofotometria, em comparação com uma amostra de bifenilo puro).

4 — INTERPRETAÇÃO DOS RESULTADOS

Com os dados até agora recolhidos não é possível fazer afirmações absolutas quer quanto á natureza química dos diferentes produtos de radiólise quer quanto aos mecanismos da sua formação.

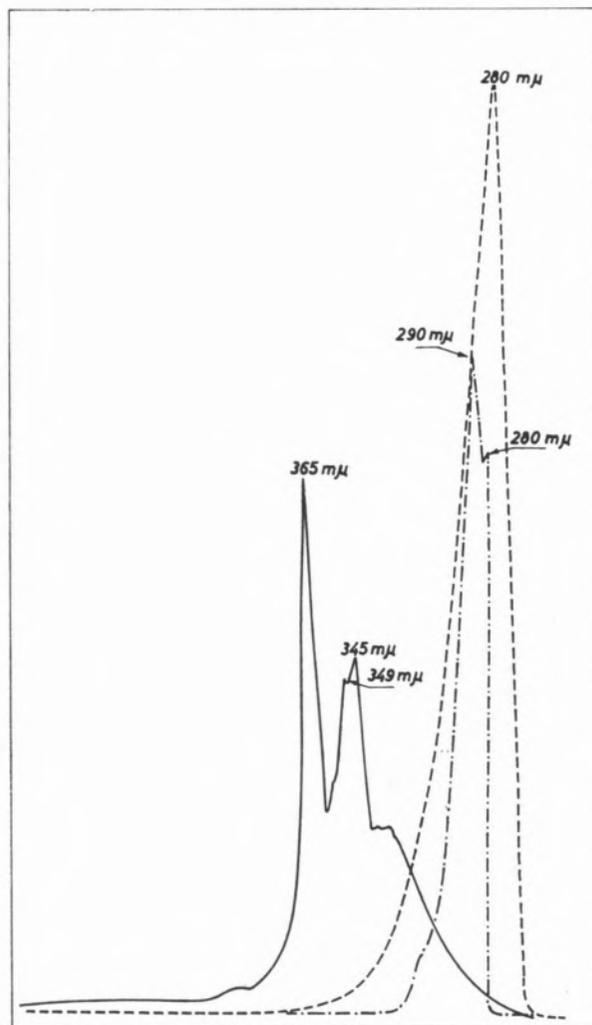
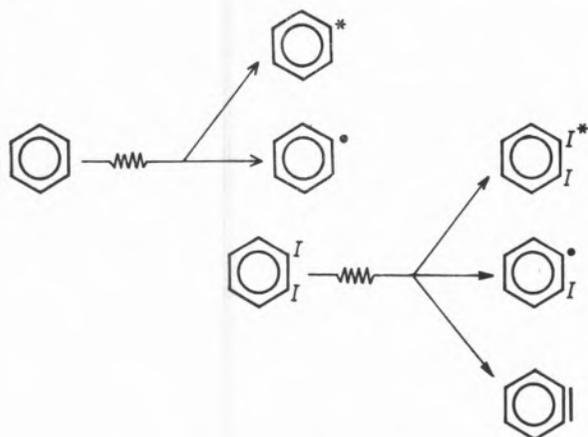


Fig. 4 — Espectros de absorção do bifenileno, 1,2-di-iodobenzeno, bifenilo e trifenileno em solução benzénica, tomando o benzeno como padrão.

- bifenileno
 - - - bifenilo e 1,2-di-iodobenzeno
 - . - trifenileno

No entanto, considerando os vários estudos realizados com soluções benzénicas irradiadas, as seguintes hipóteses interpretativas são altamente plausíveis:

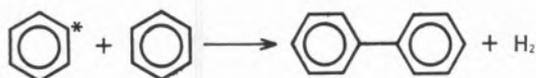
4.1 — os principais produtos intermediários na radiólise do 1,2-di-iodobenzeno em solução benzénica são moléculas excitadas e radicais, incluindo o benzino (8, 10) proveniente da radiólise do 1,2-di-iodobenzeno:



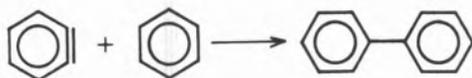
Estas entidades, altamente reactivas, podem actuar entre si ou com os compostos iniciais. Assim:

4.2 — o bifenilo formado pode provir de dois mecanismos diferentes:

(i) reacção duma molécula excitada de benzeno, com benzeno (10)



(ii) acoplamento do benzino com benzeno (11)



4.3 — À medida que aumenta a concentração inicial em 1,2-di-iodobenzeno, aumenta a probabilidade de este composto actuar como captor dos radicais ou moléculas excitadas formadas, produzindo-se, preferentemente, derivados iodados do difenilo, por exemplo:



Isto explicaria a diminuição do Rf correspondente aos derivados bicíclicos e a diminuição da quantidade de iodo libertado, à medida que aumenta a concentração inicial do 1,2-di-iodobenzeno.

4.4 — A ausência de bifenileno e trifenileno, respectivamente dímero e trímero do benzino, explicar-se-ia pela existência de outras reacções, mais prováveis, desta entidade química.

AGRADECIMENTO

Agradece-se reconhecidamente ao Ex.^{mo} Senhor Prof. Bernardo Herold por ter sugerido este trabalho e pela síntese do 1,2-di-iodobenzeno.

BIBLIOGRAFIA

1. Wittig, G., *Angew Chem.*, **69**, 245 (1957).
2. Hoffmann, R. H., «Dehydrobenzene and Cycloalkynes», Academic Press, New York, 1967.
3. Berry, R. S., Spokes, G. N. e Stiles, R. M., *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 5240 (1960).
4. Fields, E. K. e Meyerson, S., *Chem. Commun.*, **474** (1965).
Fields, E. K. e Meyerson, S., *Chem. Commun.*, **708** (1966).
Fields, E. K. e Meyerson, S., *J. Org. Chem.*, **31**, 3307 (1966).
5. Cava, M. P., Mitchell, M. J., DeJongh, D. C. e Van Fossen, R. Y., *Tetrahedron Letters*, 2947 (1966).
6. Brown, R. F. C. e Solly, R. K., *Australian J. Chem.*, **19**, 1045 (1966).
7. Meyerson, S. e Fields, E. K., *Chem. Commun.*, **275** (1966).
8. Kampmeier, J. A. e Hoffmeister, E., *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 3787 (1962).
9. Korner, M. E. G. e Wender, V., *Gazz. Chim. Ital.*, **17**, 486 (1887).
10. Gordon, S., Van Dyken, A. R. e Doumani, T. F., *J. Phys. Chem.*, **62**, 20 (1958).
11. Friedman, L. e Lindow, D. F., *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 2329 (1968).

M. H. MARIANO

M. H. BANDEIRA

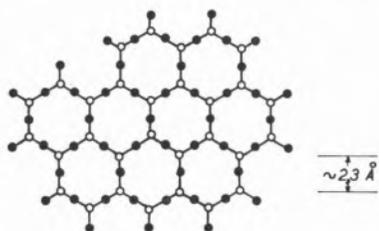
Laboratório de Física e Engenharia Nucleares
Sacavém

ACTUALIDADES

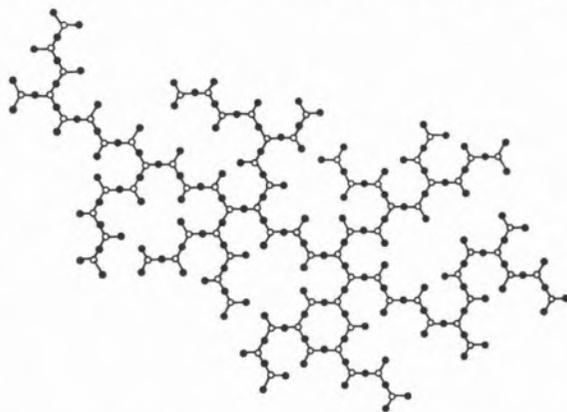
POLI-ÁGUA

Mesmo os alunos pouco habilitados em Química costumam admitir que sabem, pelo menos a fórmula da água. Já ficaram desiludidos, há anos, ao saber que a ponte de hidrogénio pode produzir a associação entre várias moléculas, na água líquida. Ora verificou-se recentemente que existe ainda um novo estado alotrópico da água pouco previsível.

Com efeito, numa série de artigos originais, Deryagin e seus colaboradores já em 1968 descreveram uma «água anormal» obtida em tubos capilares de vidro ou de quartzo, fundidos, de diâmetros de poucos $m\mu$ pela condensação de vapor de água. Caracteriza-se aquela «água» por uma baixa tensão de vapor, ponto de congelação a -40°C com formação dum estado bastante semelhante ao do vidro e uma densidade superior à da água ($2,32 \pm 0,15 \text{ g cm}^{-3}$ para o novo gelo), sendo estável



até 500°C . Recentemente Lippincott e colaboradores conseguiram vencer certas dificuldades técnicas na preparação do produto e proceder a estudos dos respectivos espectros de Raman e infravermelho. Segundo as suas conclusões, deve tratar-se dum verdadeiro polímero macromolecular, tendo como monómeros unidades de H_2O : a «poli-água». A substância foi preparada, mediante condensação de vapor de água em capilares de quartzo ou Pirex estirados, na ocasião, com diâmetro de $5\text{-}20 m\mu$ e limpos por processos convencionais. Os espectros em causa revelam aspectos significativos (novas bandas em 1600 e 1400 cm^{-1}), reaparecendo as frequências da água normal pelo aquecimento da poli-água e desaparecendo as bandas de absorção dos radicais oxidrilo no espectro ultravioleta entre 4000 e 333 cm^{-1} . Todas as propriedades observadas são inéditas entre as das substâncias conhecidas e fazem admitir tipos de ligação até agora ignorados para um sistema, contendo apenas hidrogénio e oxigénio. Deve admitir-se que se formam ligações O-H-O sólidas, iso-electrónicas com FHF^- .



As distâncias interatómicas seriam aproximadamente de $2,3 \text{ \AA}$ para O---O e $1,15 \text{ \AA}$ para H-O, enquanto que, na água normal, se observa $2,8 \text{ \AA}$ para o primeiro valor. Estas ligações são responsáveis pelas propriedades particulares da poli-água, tendo um carácter da covalência, pois são suficientemente sólidas para poderem ser pontes de hidrogénio. Os autores sugerem, para a poli-água em virtude da considerável deslocalização electrónica, uma energia de ligação dupla da da água normal, por unidade estrutural H_2O , e propõem diferentes modelos do polímero $(\text{H}_2\text{O})_n$ compatíveis com as suas propriedades.

KURT JACOBSON

NOTICIÁRIO E INFORMAÇÕES

NOMENCLATURA QUÍMICA

NOMENCLATURA DE VITAMINAS B₆ E COMPOSTOS RELACIONADOS

A Comissão de Nomenclatura Bioquímica da IUPAC e da IUB publicou uma proposta de Nomenclatura de Vitaminas B₆ e Compostos Relacionados que pode ser consultada na sede da Sociedade Portuguesa de Química e Física ou na redacção da Revista Portuguesa de Química e está em discussão até Maio de 1971.

As regras agora propostas destinam-se a substituir a Secção M-7 das que foram publicadas no *J. Biochem.*, **102**, 15 (1967) — Trivial Names of Miscellaneous Compounds of Importance in Biochemistry. Baseiam-se em trabalho preparado por A. E. Braunstein e E. E. Snell que consultaram outros investigadores neste campo.

NOMENCLATURA DE CARBO-HIDRATOS—I

A Comissão de Nomenclatura de Química Orgânica e a Comissão de Nomenclatura Bioquímica da IUPAC e da IUB publicaram uma proposta de Nomenclatura de Carbo-hidratos—I que pode ser consultada na sede da Sociedade Portuguesa de Química e Física ou na redacção da Revista Portuguesa de Química e está em discussão até Maio de 1971.

Em 1964 a Comissão de Nomenclatura de Química Orgânica da União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) formou uma Comissão Especial de Nomenclatura de Carbo-hidratos para considerar as Regras Anglo-Americanas de Nomenclatura de Carbo-hidratos, já existentes e preparar um conjunto de Regras da IUPAC para Nomenclatura de Carbo-hidratos. São estas Regras que são agora propostas.

NOMENCLATURA DE COMPOSTOS INORGÂNICOS DE BORO

A Comissão de Nomenclatura de Química Inorgânica da IUPAC publicou uma proposta de Nomenclatura de Compostos Inorgânicos de Boro que pode ser consultada na sede da Sociedade Portuguesa de Química e Física ou na redacção da Revista Portuguesa de Química e está em discussão até Maio de 1971.

O problema da nomenclatura destes compostos é complicado, além de outras circunstâncias, pela formação de muitos hidretos moleculares, pois o boro forma mais hidretos moleculares conhecidos que qualquer outro elemento, exceptuando o carbono. Daí a necessidade de preparar esta proposta de nomenclatura, baseada na Nomenclatura de Química Inorgânica publicada pela IUPAC, em Londres, em 1959 e traduzida para português — *Rev. Port. Quím.*, **7**, 32 (1965).

MEDALHA GEORGE E. DAVIS

IMPOSIÇÃO DA MEDALHA DE 1970

Esta medalha foi instituída em 1965 pela Institution of Chemical Engineers, em memória de George E. Davis, a quem a engenharia química muito ficou a dever, e é concedida de três em três anos, no mínimo, para galardoar pessoas com serviços excepcionais prestados à engenharia química.

A primeira medalha foi atribuída a F. E. Ireland, Vice-Presidente do Institute of Fuel, pelos seus trabalhos sobre poluição.

A imposição da medalha foi feita no dia 10 de Outubro de 1970, tendo o homenageado efectuado, na ocasião, uma conferência intitulada «Clearing the Air», seguida de troca de opiniões com os assistentes.

CONSELHO INTERNACIONAL DAS UNIÕES CIENTÍFICAS

INTERNATIONAL COUNCIL OF SCIENTIFIC UNIONS ABSTRACTING BOARD (ICSU AB)

Columbus, Ohio

A Comissão de Resumos Analíticos do Conselho Internacional das Uniões Científicas (ICSU AB) resolveu na sua reunião anual, realizada em Columbus, prosseguir com um plano para a primeira fase de um sistema mundial de serviços de resumo e classificação de publicações para a ciência e tecnologia.

A Comissão de Resumos inclui onze dos mais importantes serviços de resumo e classificação de Alemanha, Estados Unidos da América, França, Reino Unido e Rússia.

O plano para a primeira fase define as linhas gerais da cooperação entre os serviços membros do Abstracting Board para aquisição, selecção e permuta de documentos no âmbito dos serviços. Está orientado principalmente para eliminação da maior parte das duplicações de aquisição de revistas que existem entre os serviços de resumo e classificação principais do mundo.

De acordo com este plano, os serviços membros de cada especialização científica assumirão a responsabilidade da aquisição e selecção de artigos para apreciação aparecidos nas publicações mais produtivas na especialidade. Os artigos que sejam de interesse potencial para outras especialidades serão passados a microfilme, juntamente com o resumo do autor e uma descrição bibliográfica processável em computador e transmitidas aos serviços adequados, quer directamente, quer através de uma unidade central redistribuidora.

A responsabilidade da aquisição e selecção de artigos para análise, aparecidos num número substancial de publicações principalmente devotadas a campos científicos, fora do âmbito pertencente aos serviços membros, será distribuída entre estes, de acordo com a língua das publicações, sendo os artigos de interesse potencial encaminhados, para análise, aos serviços destinados a esse fim.

O estudo, preparação e funcionamento de um sistema mundial para resumos e classificação é o primeiro objectivo de largo alcance do ICSU Abstracting Board, como disse o seu Presidente, Dr. Byron Riegel. A cooperação entre os serviços membros para aquisição de publicações e selecção de documentos é um primeiro e importante passo para este objectivo.

Tal cooperação reduziria substancialmente os custos de aquisição e selecção de documentos para cada serviço membro e para o complexo mundial de resumo e classificação científica como um conjunto, frizou o Dr. Riegel. Cada serviço membro terá de adquirir e processar muito menos publicações. Assim, os serviços destinados à mesma especialização em diferentes línguas continuarão a adquirir as principais publicações dessa especialização e não necessitarão mais de adquirir um número substancial de publicações devotadas principalmente a outros assuntos.

O acordo contribuirá, também, de modo importante, para obter uma cobertura total dos serviços de resumo em cada especialização, disse o Dr. Riegel. Com efeito, cada serviço poderá obter informações do agregado constituído pelos serviços membros com a cobertura de cerca de 35 000 publicações.

O primeiro passo no sentido de preparar o plano será o acordo entre os serviços membros sobre definições comuns de assuntos abrangidos, processos de selecção e impressos para citações bibliográficas, e estudos do grau de sobreposição que agora existe nas publicações resumidas pelos mesmos. O plano inclui, também, um inventário pormenorizado dos registos processáveis ao computador produzidos pelos vários serviços membros, a fim de identificar o grau de compatibilidade e convertibilidade entre estes registos e a análise dos processos de classificação usados, com o fim principal de permutar directamente resumos e referências de classificação.

Os serviços membros do ICSU Abstracting Board são:

- Astronomy and Astrophysics Abstracts
- Bibliographie des Sciences de la Terre
- Bibliography and Index of Geology
- BioSciences Information Service of Biological Abstracts
- Bulletin Signalétique
- Chemical Abstracts Service
- Chemischer Informationsdienst
- Science Abstracts
- Physikalische Berichte
- Referativnyi Zhurnal
- Zentralblatt für Mathematik

As actas da reunião de Julho de 1970 do ICSU Abstracting Board, que incluem a descrição da primeira fase do plano para a criação de um sistema mundial dos serviços de resumo e classificação, podem ser fornecidas pelo ICSU Abstracting Board Secretariat, 17 Rue Mirabeau, Paris 16^e, França. (US \$15.00 e despesas de correio).

SOCIEDADE EUROPEIA DE FÍSICA

NOTÍCIA DE ACTIVIDADES

Foi publicado pela European Physical Society um boletim de notícias que inclui as actividades notificadas àquele organismo até Maio de 1970.

Damos em seguida uma lista das referidas manifestações ainda não anunciadas nesta Revista.

A informação fornecida subordina-se ao seguinte esquema:

- Data
- Título
- Local
- Contacto para informações

1970

13-14 de Junho

The Role of Scientific Research in the Contemporary Society

Florença, Itália

Soc. Fisica Italiana

Via L. degli Andalo 2, I-40124 Bologna — Itália

14-19 de Junho

18th Annual Conference on Mass Spectrometry and Allied Topics

San Francisco, Califórnia, Estados Unidos da América

R. E. Honig, RCA Laboratories, Princeton, N. J. 08540

— Estados Unidos da América

15-19 de Junho

Atomic Transport in Solids and Liquids

Marstrand, Suécia

A. Lodding, Arkitektvägen 6B, S-43080 Hovas — Suécia

15-19 de Junho

Vacuum Metallurgy

Anaheim, Califórnia, Estados Unidos da América

L. M. Bianchi, TRW Inc., 23555 Euclid Ave., Cleveland,
Ohio 44117 — Estados Unidos da América

16 de Junho

Crystallographic Studies at Cryogenic Temperatures

Londres, Inglaterra

The Meetings Officer, IPPS, 47 Belgrave Square, London
SW1 — Inglaterra

17-19 de Junho

Cryogenic Engineering

Boulder, Colorado, Estados Unidos da América

R. A. Cliffe, National Academy of Sciences,
2101 Constitution Ave. N.W., Washington, D.C. 20418
— Estados Unidos da América

2 de Julho

Electrical Measurement of the Chemical Properties of
Sea Water

Washington, D.C., Estados Unidos da América

A. E. Wheeler, North American Rockwell Corp.,
Space Div., 12214 Lakewood Blv., Downey, Califórnia
90241 — Estados Unidos da América

7-10 de Julho

Chemistry and Physics of Organic Scintillation and Liquid
Scintillation Counting

San Francisco, Califórnia, Estados Unidos da América

D. L. Horrocks, Chemistry Div., Argonne National La-
boratory, 9700 South Cass Ave., Argonne, Ill. 60439 —
Estados Unidos da América

14-17 de Julho

2nd Conference on Atomic Spectroscopy

Hannover, República Federal da Alemanha

A. Steudel, Institut für Experimentalphysik A, Technische
Universität Hannover, Welfengarten 1, D-3 Hannover —
República Federal da Alemanha

27-31 de Julho

29th Research Conference on Instrumentation Science

Geneva, New York, Estados Unidos da América

N. E. Huston, University of Wisconsin, 1815
University Ave., Madison, Wisc. 53706 — Estados Uni-
dos da América

28-30 de Julho

Nonaqueous Solvents

Manchester, Inglaterra

J. F. Gibson, The Chemical Society

Burlington House, London W1V 0BN - Inglaterra

26-29 de Agosto

Small Angle X-Ray Scattering

Graz, Áustria

O. Kratky, Institute for Physical Chemistry,
University of Graz, A-8010 Graz — Áustria

31 de Agosto — 4 de Setembro

Triennial International Conference on Mass Spectroscopy
Bruxelas, Bélgica

J. Drowart, Conference Vice-Chairman, Faculty of
Sciences,

University of Brussels

Avenue F. D. Roosevelt, B-1050 Brusels 5 — Bélgica

1-4 de Setembro

1st International Conference on the Hydraulic Transport
of Solids in Pipes

Coventry, Inglaterra

Conference Secretary, BHRA, Cranfield, Bedford — Ingle-
terra

1-5 de Setembro

Magnetic Resonances and Related Phenomena

Bucareste, Roménia

V. Lupei, Institute for Atomic Physics, POB 35, Bucharest
— Roménia

6-15 de Setembro

4th International Conference on the Peaceful Uses of
Atomic Energy

Geneva, Suíça

United Nations Palais des Nations, CH-1200 Geneva —
Suíça

7-9 de Setembro

EUCHEM Conference on Electron Spectroscopy

Uppsala, Suécia

O. Nilsson, Secretary, Institute of Physics, Box 530,
S-751 21 Uppsala 1 — Suécia

8-12 de Setembro

Molecular Structure and Spectroscopy

Columbus, Ohio, Estados Unidos da América

K. N. Rao, Department of Physics, Ohio State

University, 174 West 18th Ave., Columbus, Ohio 43210
— Estados Unidos da América

14 de Setembro

Chemical Physics on Surfaces

Chicago, Illinois, Estados Unidos da América

G. A. Somorjei, University of Califórnia

Department of Chemistry, Berkeley, Califórnia 94720

14-15 de Setembro

H. S. Harned Memorial Symposium — Electrolyte Solu-
tions

Chicago, Illinois, Estados Unidos da América

M. H. Lietzke, Oak Ridge National Laboratory,

Oak Ridge, Tenn 37830 — Estados Unidos da América

14-16 de Setembro

Photoionization Phenomena and Photoelectron Spectros-
copy

Oxford, Inglaterra

The Meetings Officer, IPPS, 47 Belgrave Square, London
SW1 — Inglaterra

14-18 de Setembro
2nd International Symposium on Organic Solid State Chemistry
Rehovoth, Israel
M. D. Cohen, The Weizmann Institute of Science, Rehovoth — Israel

14-22 de Setembro
XIIIth International Conference on Coordination Chemistry
Cracow-Zakopane, Polónia
B. Jezowska-Trzebiatowska, Institute of Chemistry, University of Wrocław, Pl. Uniwersytecki 1, Wrocław — Polónia

15-18 de Setembro
Electric Discharges in Gases
Londres, Inglaterra
Conference Department, IEE, Savoy Place, London WC 2 — Inglaterra

21-23 de Setembro
Temperature Measurement
Warwick, Inglaterra
The Meetings Officer, IPPS, 47 Belgrave Square, London SW1 — Inglaterra

28-30 de Setembro
Thin Liquid Films and Boundary Layers
Cambridge, Inglaterra
The Faraday Society, c/o B. A. Pethica, Unilever Research Laboratory, Port Sunlight, Wirral, Cheshire — Inglaterra

26-28 de Outubro
17th Spectroscopy Symposium and Exhibition of Instrumentation
Ottawa, Canadá
R. Ironside, Applied Chemistry Division, National Research Council, Ottawa 7 — Canadá

1971

5-7 de Julho
Meeting on Rare Earths and Actinides
Durham, Inglaterra
Solid State Physics Sub-Committee, IPPS, 47, Belgrave Square, London SW1 — Inglaterra

5-9 de Julho
3rd International Conference on Crystal Growth
Marseille, França
B. Mutaftschiev, Université d'Aix — Marseille — CNRS, Saint-Jérôme 13, F-13 Marseille 13e — França

25-31 de Julho
23rd International Congress of Pure and Applied Chemistry
Boston, Massachusetts, Estados Unidos da América

XXIII Congress of Pure and Applied Chemistry,
A. T. Winstead, Director c/o American Chemical Society, 1155 Sixteenth Street N. W., Washington, D.C. 20036

1972

Setembro
Molecular Spectroscopy
Wrocław, Polónia
Institute of Low Temperatures and Structural Researches, Polish Academy of Sciences, Wrocław, Katedralny 1, Wrocław — Polónia

CURSOS DE VERÃO

1970

26 de Julho — 29 de Agosto
Quantum Chemistry, Solid State Physics and Quantum Biology
Uppsala, Suécia e
Beitostolen, Noruega
Quantum Chemistry Group, Uppsala University, POB 518, S-751 20 Uppsala — Suécia

30 de Agosto — 2 de Setembro
1970 CERN Computing and Data Processing School
Varena, Itália
Scientific Conference Secretariat, CERN, CH-1211 Geneva 23

31 de Agosto — 12 de Setembro
Theoretical Principles of Heterogenous Catalysis on Semi-Conductores
Constance, República Federal da Alemanha
Institut für Physikalische Chemie,
Robert-Mayer-Str. 11, D-6 Frankfurt/Main — Alemanha

7-12 de Setembro
Activation Analysis in Geochemistry and Cosmochemistry
Kjeller, Noruega
E. Andersen, Reactor School, Institut for Atomenergi, POB 40, N-2007 Kjeller — Noruega

REUNIÕES INTERNACIONAIS

LOSS PREVENTION IN THE PROCESS INDUSTRIES

Newcastle-upon-Tyne, 6 a 9 de Julho de 1970

Este Simpósio, organizado pela Delegação do Norte de Inglaterra, da Institution of Chemical Engineers, foi a 106.ª manifestação da Federação Europeia de Engenharia Química.

Teve por objectivo estudar a filosofia da segurança e prevenção de perdas e descrever técnicas usadas para atingir os requisitos básicos de um programa total de prevenção de perdas.

O programa será constituído por várias sessões subordinadas aos seguintes assuntos:

- Loss Prevention — the problem and its implications.
- Design for loss prevention. The process. The plant and control.
- Protection. Against fire and explosion.
- Protection. Toxic fluids and gaseous emissions.
- Software and systems.

Secretaria:

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

39.º CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA INDUSTRIAL

Bucareste, 7 a 11 de Setembro de 1970

Este Congresso, patrocinado pela Sociéte de Chimie Industrielle, foi dedicado ao vasto campo da química industrial, e o seu programa incluiu apresentação de trabalhos, conferências plenárias e conferências especializadas, visitas de estudo e troca de impressões entre os congressistas sobre as suas experiências nos respectivos campos de actividade.

Funcionaram as seguintes secções:

1. Research Organization and Training Problems
2. Chemical Engineering
3. Corrosion and Corrosion Prevention
4. Water and Air Pollution Control
5. Analytical Chemistry
6. Fuels and Lubricants
7. Petrochemical Engineering — Carbochemistry
8. Catalytic Processes and Catalysts
9. Metallurgy (Ferrous and non-Ferrous)
10. Inorganic Industries-Chemical Fertilizers
11. Silicate Industry (Glass, Ceramics, Cement, Refractory Materials)
12. Plastic Materials and Elastomers
13. Different Organic Chemical Industries
14. Pharmaceutical Products
15. Surface-Active Agents. Perfumes and Cosmetics
16. Textiles and Tanneries
17. Pulp and Paper
18. Food Industry
19. Applications of Radioisotopes
20. Industrial Economy

Para mais informações dirigir-se a:

39 International Congress of Industrial Chemistry
General Secretariat, Str. Roma 32-34, Bucharest, Roménia

II SIMPÓSIO IBEROAMERICANO DE CATÁLISE

Santa Fé, Argentina, 13 a 15 de Outubro de 1970

À semelhança da primeira destas reuniões, esta teve o duplo fim de estudar a catálise e promover uma mais ampla colaboração entre técnicos e cientistas da Península Ibérica e América Latina.

Trataram-se temas relacionados com a catálise em conferências plenárias, sessões de apresentação e de discussão de trabalhos de investigação, havendo tempo reservado também para discussões.

Para mais informações dirigir-se a:

Facultad de Ingeniería Química
Santiago del Estero 2829
Santa Fé — República Argentina

NEW TRENDS IN THE ANTI-CORROSION COATINGS

Milão, 22 a 23 de Outubro de 1970

Este Congresso internacional foi patrocinado pelo Colorificio Italiano Max Meyer e destinou-se a pôr em evidência o problema da corrosão metálica provocada pela poluição atmosférica, tendo sido o assunto tratado nos seus aspectos mais convencionais.

Estudaram-se, também, os diferentes processos e formas de corrosão do ferro e suas ligas, assim como a protecção contra a corrosão natural pela aplicação dos produtos e sistemas mais recentes.

Secretaria:

20122 Milano, Itália
Via Visconti Venosta 7

PROTECTION OF STEEL STRUCTURES AGAINST ATMOSPHERIC CORROSION

Praga, 24 a 26 de Novembro de 1970

Por ocasião do 20.º aniversário do Prague National Research Institute for the Protection of Materials G. V. Akimova, realizou-se uma conferência subordinada a este tema, classificada como a 57.ª manifestação da Federação Europeia de Corrosão. Trataram-se os seguintes temas:

1. Atmospheric corrosion of carbon and low-alloyed steels
2. Experience gained with the use of low-alloyed steels for structures
3. Protective coatings for steel structures
4. Modern processes of surface treatment for the protection and maintenance of steel structure

Secretaria:

Statni Vyzkumny ústav ochrany materiálu
U Mestanského Pivovaru 4, Praga 7, C.S.S.R.

3rd ELECTROPLATING SYMPOSIUM

Budapeste, 1 a 3 de Dezembro de 1970

Este Simpósio, organizado pela Secção de Corrosão da Budapest Scientific Society of Mechanical Engineers, foi a 55.^a manifestação da Federação Europeia de Corrosão. Trataram-se os seguintes temas:

1. Electroplating Plants (Projecting methodology, constructional aspects, economical problems during operation)
2. Industrial Electrodeposits (Electroplating in the electronics industry: printed circuits, contacts, industrial noble metal coatings, etc.; galvanoplastics, industrial hard-chromium plating)

Secretaria:

Scientific Society of Mechanical Engineers
Szabadsag ter 17, Budapest V, Hungria

SECOND INTERNATIONAL PESTICIDES CHEMISTRY CONGRESS

Israel, última semana de Fevereiro de 1971

Este Congresso será organizado pela IUPAC, a convite de Israel, e dedicado a vários aspectos da química dos pesticidas usados na protecção das plantas, do homem e dos animais.

Para permitir discutir mais profundamente uma variedade limitada de campos básicos no assunto, conforme sugerido frequentemente, serão organizados pequenos grupos de trabalho e alguns simpósios especiais.

Será dada prioridade a trabalhos de investigação, ainda não publicados ou apresentados noutras manifestações. Os assuntos a seguir indicados foram considerados de maior interesse para o programa do Congresso:

1. Relation of chemical structure to biological activity of pesticides.
2. Analytical methods for pesticides and their metabolites, etc.: a) Macro methods; b) Micro methods.
3. Chemistry and metabolism of terminal pesticide residues.
4. Biochemistry of resistance to pesticides
5. Biochemistry of pesticides in relation to mammalian toxicology and pharmacology.
6. Chemistry of environmental contamination by pesticides.
7. Chemistry and activity of naturally occurring substances with potential use as pest control agents.
8. Formulation chemistry.
9. New commercial pesticides.

SIMPÓSIO SOBRE ENGENHARIA ELECTROQUÍMICA

Newcastle-upon-Tyne, 30 de Março a 1 de Abril de 1971

A Northern Branch da Institution of Chemical Engineers está a preparar um Simpósio sobre Engenharia Electroquímica, com cerca de 20 trabalhos.

Estão incluídas no programa três conferências plenárias pelo Dr. von Engel (Keble College, Oxford), Prof. Ibl (Technische Hochschule, Basle) e Prof. Thornton (University of Newcastle-upon-Tyne).

Informações mais pormenorizadas podem-se obter através da Institution of Chemical Engineers, 16 Belgrave Square, London S. W. 1, Inglaterra.

I CONGRESSO JUGOSLAVO DE ENGENHARIA QUÍMICA E TECNOLOGIA DE PROCESSO

Belgrado, 30 de Março a 2 de Abril de 1971

Este Congresso foi incluído no programa oficial da Federação Europeia de Engenharia Química para o ano de 1971.

Devido ao facto de ser a primeira manifestação profissional do Comité Jugoslavo de Engenharia Química e Tecnologia de Processo, o Congresso terá carácter fundamentalmente nacional, esperando-se, no entanto, que compareçam entidades estrangeiras.

Secretaria:

Yugoslav Committee for Chemical Engineering
Beograd — Jugoslavia, Kneza Milosa 9-1

CONFERÊNCIA INTERNACIONAL SOBRE EXTRACÇÃO POR SOLVENTES

Haia, 19 a 24 de Abril de 1971

A organização desta Conferência, que será patrocinada pela Society of Chemical Industry, está a cargo de uma comissão presidida por B. F. Warner.

Será concedida especial atenção à extracção de substâncias orgânicas e inorgânicas por solventes e realizar-se-ão sessões dedicadas à química da extracção por solventes, processos industriais e sua economia, a eficiência do equipamento de contacto e os fenómenos envolvidos, respostas características e controle de tais unidades. São convidados os especialistas a apresentarem trabalhos subordinados ao assunto.

Para mais informações, contactar com:

Dr. C. Hanson
University of Bradford — Bradford 7, Inglaterra

1971 PHYSICS EXHIBITION

Londres, 19 a 22 de Abril de 1971

Esta Exposição será a 55.^a da série iniciada pela Physical Society em 1905 e, pela primeira vez, admitirá organizações estrangeiras de todo o mundo.

Tendo um carácter fundamentalmente científico entre as exposições britânicas de instrumentos, não deixa de contar com o concurso de laboratórios industriais que, de facto, contribuem com a maior parte dos assuntos expostos e mostram claramente, pela sua comparência regular todos os anos, que consideram esta manifestação com interesse. Os laboratórios controlados pelo Governo ou outras autoridades públicas têm, por sua vez, uma intervenção maior que a usual nestas exposições, assim como os departamentos de Ciência e Engenharia das Universidades e Escolas de Tecnologia.

O aspecto científico da Exposição é assegurado pelo facto do seu regulamento exigir que cada expositor apresente obrigatoriamente novos aparelhos com progresso substancial, ou diferenças acentuadas em relação aos existentes, que são muitas vezes o resultado da investigação e possuem qualidades científicas, quer nos seus princípios básicos, quer nos métodos de aplicação.

Secretaria:

The Institute of Physics and Physical Society
47 Belgrave Square — London, S. W. 1, Inglaterra

SIMPÓSIO INTERNACIONAL «CHEMICAL ENGINEERING AT THE SERVICE OF MANKIND»

Paris, Maio de 1971

Este Simpósio será preparado e organizado pela Société de Chimie Industrielle, Paris, sob o patrocínio da Federação Europeia de Engenharia Química e a Inter-American Confederation of Chemical Engineering.

Secretaria:

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

SIMPÓSIO SOBRE LAGOS ARTIFICIAIS, SEUS PROBLEMAS E EFEITOS LOCAIS

Knoxville (Tennessee, U.S.A.), 3 a 7 de Maio de 1971

A organização deste Simpósio está a cargo do International Council of Scientific Unions e conta com a colaboração de várias associações e organizações das Nações Unidas.

Tem por fim analisar as mais recentes descobertas e apontar a importância da investigação sobre o assunto.

Estão escolhidos os seguintes temas principais:

- Water temperature and chemical quality;
- Aquatic ecosystems including eutrophication, aquatic weeds, and fishery biology;
- Siltation including amounts, control, and removal;
- Effects upon adjoining terrestrial ecosystems;
- Seepage;
- Microclimate and evaporation;
- Fishery development;
- Resettlement and marginal agriculture;
- Public health effects including water vectors, insects, and water quality;
- Seismic problems;
- Recreation and transportation effects.

O Simpósio será dedicado a estudos sobre os maiores lagos artificiais do mundo, discussão dos temas e visitas a locais de interesse.

Todas as sessões serão plenárias.

Para mais informações dirigir-se a:

Prof. William C. Ackermann, President, Scientific Committee on Water Research, Illinois State Water Survey, Box 232, Urbana, Illinois 61801, Estados Unidos da América.

CONFERÊNCIA SOBRE A PROTECÇÃO CONTRA A CORROSÃO COM REVESTIMENTOS ORGÂNICOS

Budapeste, 3 a 8 de Maio de 1971

Esta Conferência, que será a 61.^a manifestação da Federação Europeia de Corrosão, é organizada pela Hungarian Scientific Society of Mechanical Engineers e Society of Hungarian Chemists.

O programa será subordinado aos seguintes temas:

1. Teoria
2. Preparação das superfícies
3. Aplicação de técnicas e materiais modernos
4. Tecnologia dos vernizes e revestimentos plásticos
5. Instalações modernas e equipamento
6. Métodos de ensaio
7. Problemas económicos no campo da protecção contra a corrosão por tintas e revestimentos plásticos

Secretaria:

Gépipari Tudományos Egyesület
(Scientific Society of Mechanical Engineers)
Szabadság tér 17, Budapest V — Hungria

THE INTERNATIONAL SYMPOSIUM OF MACROMOLECULAR CHEMISTRY

Helsínquia, 1972

Foi dirigido a esta Revista pela Secretaria deste Simpósio, um amável pedido no sentido de lhe serem indicados

os nomes de eventuais participantes, quer de particulares quer de organizações dedicadas ao assunto. Pedimos, portanto, aos leitores interessados que se dirijam aos organizadores nesse propósito.

Secretaria:

Kemian Keskusliitto

P. O. Box 13 028, Helsinki 13, Finlândia

CONGRESSO INTERNACIONAL DE QUÍMICA ANALÍTICA

Kyoto, 3 a 7 de Abril de 1972

A Sociedade Japonesa de Química Analítica está a preparar este Congresso para celebrar o seu 20.º Jubileu. O programa científico abrange a maior parte dos campos da Química Analítica com temas como: tipos de análise electroquímica, incluindo polarografia, análise óptica, incluindo espectroscopia de massa, análise radioquímica, cromatografia e análise orgânica. Será estudada em especial a análise de vestígios e o uso dos solventes não aquosos.

Para mais informações, consultar:

Organizing Committee

International Congress on Analytical Chemistry

Kyoto International Conference Hall

Takaraike, Sakyo-ku — Kyoto — Japão

PUBLICAÇÕES

SEMANA DA CORROSÃO EM BUDAPESTE — 1968

Foram agora publicadas as Actas desta manifestação da Federação Europeia de Corrosão, que estão contidas num volume de 1084 páginas, formato 24×16 cm.

As Actas contêm os textos de mais de 120 conferências apresentadas nas suas línguas originais.

Esta publicação pode ser pedida a:

Collet's Holdings Ltd.

Denington Estate,

Wellingborough, NN8 2QT, Northants,

Inglaterra

UNIÃO INTERNACIONAL DE QUÍMICA PURA E APLICADA

Actas de Reuniões e Congressos

A IUPAC publicou, em associação com os seus editores (Butterworth & Co., Ltd., 88 Kingsway, London W.C. 2) as actas das seguintes reuniões e congressos, aos preços indicados:

Proceedings of Meetings and Congresses

- Application of Physico-Chemical Methods in Chemical Analysis*
Plenary lectures of the Conference, Budapest, 1966 50 s.
- Carotenoids other than Vitamin A-1*
Lectures from the International Symposium, Trondheim, Norway, 1966 20 s.
- Carotenoids other than Vitamin A-2*
Main and invited lectures from the International Symposium, Las Cruces New Mexico, USA, 1969 (em preparação)
- The Chemistry of Natural Products*
Vol. 1. Special lectures from the 1st International Symposium, Melbourne, Canberra & Sydney, 1960 70 s.
Vol. 2. Special and introductory lectures from the 2nd International Symposium, Prague, 1962 60s.
Vol. 3. Special lectures from the 3rd International Symposium, Kyoto, Japan, 1964 60 s.
Vol. 4. Plenary lectures of the 4th International Symposium, Stockholm, Sweden, 1966 50 s.
Vol. 5. Plenary lectures of the 5th International Symposium, London, England, 1968 65 s.
Vol. 6. International Symposium on Natural Products, Mexico City, Mexico, 1969 (em preparação)
- Comptes Rendus de la Vingtième Conférence*
Proceedings of the XXth Conference, Munich, 1959 42 s.
- Comptes Rendus de la XXIIInd Conférence,*
Proceedings of the XXIIInd Conference, London, 1963 42 s.
- Comptes Rendus de la XXIVth Conférence*
Proceedings of the XXIVth Conference, Prague, 1967 (em preparação)
- Coordination Chemistry — VII*
Plenary lectures of the VIIth International Conference, Sweden, 1962 30 s.
- Coordination Chemistry — VIII*
Plenary lectures of the VIIIth International Conference, Vienna, 1964 25 s.
- Coordination Chemistry — X*
Plenary lectures of the Xth International Conference, Tokyo and Nikko 1967 50 s.
- Coordination Chemistry — XI*
Plenary lectures of the XIth International Conference, Haifa and Jerusalem, Israel, 1968 60 s.

<i>Coordination Chemistry — XII</i>			
<i>Plenary lectures of the XIIth International Conference, Sydney, Australia, 1969</i>	(em preparação)		
<i>Dissolving Pulps</i>			
<i>Lectures from the Symposium, Helsinki, Finland, 1966</i>		80 s.	
<i>XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry</i>			
<i>Special lectures from the XVIIth IUPAC Congress, Munich, 1959.</i>		63 s.	
<i>Vol. 1. Inorganic Chemistry</i>			
<i>Vol. 2. Biochemistry and Applied Chemistry</i>		75 s.	
<i>XVIIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry,</i>			
<i>Special lectures from the XVIIIth International Congress, Montreal, 1961</i>		75 s.	
<i>XIXth International Congress of Pure and Applied Chemistry,</i>			
<i>London, England, 1963.</i>		75 s.	
<i>XXth International Congress of Pure and Applied Chemistry,</i>			
<i>Moscow, USSR, 1965</i>		75 s.	
<i>XXIst International Congress of Pure and Applied Chemistry,</i>			
<i>Prague, Czechoslovakia, 1967</i>		100 s.	
<i>XXIInd International Congress of Pure and Applied Chemistry,</i>			
<i>Sydney, Australia, 1969</i>	(em preparação)		
<i>Enzymes in Clinical Chemistry</i>			
<i>Proceedings of the IInd International Symposium, Ghent, Belgium, 1961</i>		60 s.	
<i>Free Radicals in Solution</i>			
<i>Plenary lectures of the International Symposium, Ann Arbor, Michigan, USA, 1966</i>		55 s.	
<i>High Temperature Technology — II</i>			
<i>Proceedings of the IInd International Symposium organized and directed by Stanford Research Institute, at Asilomar, Pacific Grove, California, 1963</i>		130 s.	
<i>encad.</i>		120 s.	
<i>broch.</i>			
<i>High Temperature Technology — III</i>			
<i>Proceedings of the IIIrd International Symposium, Asilomar, Pacific Grove, California, 1967</i>		320 s.	
<i>Inorganic Chemistry</i>			
<i>Papers presented to the section on Inorganic Chemistry at the XVIth Congress, Paris, 1957</i>		97 s.	
<i>Isotope Mass Effects in Chemistry and Biology</i>			
<i>Proceedings of the Symposium in Vienna, 1963</i>		75 s.	
<i>Macromolecular Chemistry — 1</i>			
<i>Special lectures from the International Symposium, Montreal, 1961</i>			63 s.
<i>Macromolecular Chemistry — 2</i>			
<i>Special lectures from the International Symposium, Prague, 1965</i>			135 s.
<i>Macromolecular Chemistry — 3</i>			
<i>General lectures from the International Symposium, Tokio and Kioto, 1966</i>			90 s.
<i>Macromolecular Chemistry — 4</i>			
<i>Plenary and main lectures from the International Symposium, Brussels — Louvain, 1967</i>			90 s.
<i>Macromolecular Chemistry — 5</i>			
<i>Plenary lectures from the 4th, 5th and 6th Microsymposia, Prague, Czechoslovakia, 1969</i>	(em preparação)		
<i>Maximum Allowable Concentrations of Toxic Substance in Industry</i>			
<i>Proceedings of the International Symposium, Prague, 1959</i>			70 s.
<i>Microchemical Techniques</i>			
<i>Plenary lectures of the International Symposium, Pennsylvania, 1965</i>			40 s.
<i>Molecular Spectroscopy</i>			
<i>General and introductory lectures of the Vth European Congress, Amsterdam, 1961</i>			40 s.
<i>Molecular Spectroscopy</i>			
<i>General and introductory lectures from the VIIIth European Congress Copenhagen, 1965</i>			75 s.
<i>Molecular Spectroscopy</i>			
<i>General lectures from the IXth European Congress, Madrid, 1967</i>			58 s.
<i>Organic Photochemistry — 2</i>			
<i>Plenary lectures of the IInd International Symposium, Enschede, The Netherlands, 1967</i>			60 s.
<i>Organio-Metallic Chemistry</i>			
<i>Special lectures from the Symposium in Munich, 1967</i>			40 s.
<i>Organio-Metallic Chemistry</i>			
<i>Plenary lectures from the IVth International Conference in Bristol, 1969</i>	(em preparação)		
<i>Organio-Phosphorus Compounds</i>			
<i>Special lectures from the Symposium in Heidelberg, 1964</i>			45 s.
<i>Organosilicon Chemistry</i>			
<i>Special lectures from the International Symposium, Prague, 1965</i>			75 s.
<i>Organosilicon Chemistry — 2</i>			
<i>Plenary lectures presented in Bordeaux, France, 1968</i>			90 s.
<i>Pharmaceutical Chemistry</i>			
<i>Plenary lectures of the International Symposium, Florence, 1962</i>			60 s.

<i>Pharmaceutical Chemistry — 2</i>	
<i>Plenary lectures from the International Symposium, Münster Westphalia, 1968</i>	60 s.
<i>Polarography</i>	
<i>Proceedings of the International Congress, Kyoto, Japan, 1966</i>	50 s.
<i>Properties and Applications of Low Temperature Plasma</i>	
<i>Plenary lectures of the International Symposium, Moscow, 1965</i>	25 s.
<i>Radioactivation Analysis</i>	
<i>Proceedings of the Symposium, Vienna, 1959</i>	30 s.
<i>Structure of Organic Solids — 2</i>	
<i>Main lectures from the 2nd International Micro Symposium, Prague, 1968</i>	58 s.
<i>Surface Area Determination</i>	
<i>Proceedings of the Symposium, Bristol, 1969</i>	(em preparação)
<i>The Reactivity of Solids</i>	
<i>Plenary lectures of the Vth International Symposium, Munich, 1964</i>	20 s.
<i>Theoretical Organic Chemistry</i>	
<i>Proceedings of the Kekule Symposium, London, 1958 organized by the Chemical Society under the auspices of IUPAC.</i>	50 s.
<i>Thermodynamics</i>	
<i>Proceedings of the Symposium, Fritzens-Wattens, Austria, 1959</i>	50 s.
<i>Thermodynamic and Thermochemistry</i>	
<i>Plenary lectures of the Symposium in Lund, Sweden, 1963</i>	30 s.
<i>Wood Chemistry</i>	
<i>Proceedings of the Symposium in Montreal, 1961</i>	60 s.

RELATÓRIOS DO SIMPÓSIO SOBRE ESPECTROSCOPIA DO HADRON, REALIZADO EM KESZTHELY, HUNGRIA, DE 6 A 11 DE SETEMBRO DE 1968

Foram agora publicados os Relatórios sobre os trabalhos apresentados e discussões havidas neste Simpósio, que teve por fim orientar as actividades científicas ligadas a certo tipo de partículas com forte interacção, ainda pouco conhecidas, designadas pelo novo termo técnico «Hadron».

Editor: Akadémiai Kiadó, Budapest
Distribuidor: Kultura, Budapest 62, P. O. B. 149
Preço \$8.40

NOVOS PRODUTOS

INTRODUÇÃO DA PRIMEIRA RESINA DE NYLON AUTO-EXTINGUIVEL QUE SATISFAZ ÀS NORMAS U/L

Acaba de ser apresentada a primeira resina de nylon que satisfaz às normas severas impostas pelos Underwriters' Laboratories para os termoplásticos auto-extinguíveis Grupo I (SE-I). Este material foi comercializado com a referência «Zytel» 51-SE-I-BK 40 e está presentemente disponível na Europa, em quantidades limitadas.

Os Underwriters' Laboratories Inc., têm por função estabelecer as especificações a que devem satisfazer, no decorrer de ensaios e na utilização corrente, sistemas, dispositivos, materiais e aparelhos relativos a domínios muito variados. Possuem nos Estados Unidos instalações importantes para este efeito, não tendo fins lucrativos.

O índice limite de oxigénio (Limiting Oxygen Index: LOI) do «Zytel» 51-SE-I-BK 40 é de 34, o que faz situar o material entre as matérias não metálicas que resistem melhor à acção da chama. O LOI indica a percentagem de oxigénio que é necessário adicionar ao azoto para constituir uma atmosfera na qual o plástico queima em condições de ensaio normalizadas.

A título de comparação, damos os índices LOI de outros plásticos: Poli-oleifinas 17; Nylons 6 a 23; Variedades auto-extinguíveis do óxido de polifenileno modificado 28; Variedades auto-extinguíveis de policarbonatos e de poli-sulfonados 30.

A realização do poliamido auto-extinguível representa um progresso técnico considerável. Este material reveste-se, presentemente, de uma importância particular, devido à atenção crescente que se presta à inflamabilidade dos materiais utilizados em automóveis, aviões, aparelhagem electrodoméstica, aparelhos de televisão, ordenadores e muitos outros materiais contendo elementos eléctricos ou electrónicos.

O ABASTECIMENTO DE ÁGUA À REGIÃO PARISIENSE

ESQUEMA DE ABASTECIMENTO DE ÁGUA DA REGIÃO PARISIENSE

O esquema geral de alimentação em água da região parisiense foi estabelecido e apresentado ao mesmo tempo que o esquema geral de saneamento da mesma região. Era, com efeito, impossível estabelecer qualquer destes esquemas sem estudar as repercussões sobre o outro: localização das estações de depuração de águas sujas em relação às tomadas de água para as instalações de água potável; assim, sob o ponto de vista higiénico, era indispensável apreciar o assunto num conjunto geral onde todas as influências recíprocas fossem previamente estudadas.

A região parisiense tinha um total de 4 700 000 habitantes em 1901, 6 750 000 em 1936 e 8 400 000 em 1962; as previsões para 1985 são de 12 000 000 habitantes.

Este crescimento conduziu ao estabelecimento de um plano director da habitação e urbanismo desta região onde serão localizados os excessos dos centros urbanos, as novas cidades, os sectores industriais, etc.

O estabelecimento e a publicação do plano director obrigou, naturalmente, a reconsiderar o problema do abastecimento de água no conjunto da região.

Após a criação do distrito da região de Paris, em 1962, foi estabelecido um programa duodecenal, 1964-1975, com uma lista de trabalhos a realizar para o abastecimento de água potável, com base nas hipóteses de urbanização então previstas.

Mas, com excepção deste programa e até agora, os estudos tinham sido feitos pelos distribuidores que, segundo o aumento das suas necessidades, previam a criação ou a transformação de instalações de tratamento de águas de rios e a captação de águas subterrâneas.

Sectores de distribuição

Em resultado dos agrupamentos feitos, o aglomerado parisiense está dividido em cinco grandes sectores principais de abastecimento de água; os mais importantes, no começo deste século, são abastecidos por serviços separados e contam com instalações de produção e transporte autónomas:

- a cidade de Paris (2 650 000 habitantes) é explorada pelos serviços técnicos com administração directa;
- a comuna de Saint-Maur é também de administração directa;
- o Sindicato das comunas dos arredores, cuja população atinge 3 900 000 habitantes, é explorado pela Compagnie Générale des Eaux;
- o Sindicato da península de Gennevilliers, cuja população atinge 570 000 habitantes, é explorado em concessão pela Compagnie des Eaux de Banlieue, filial da S.L.E.E.;
- as 26 comunas da região de Versailles (250 000 habitantes), são exploradas directamente pelo Service des Eaux et Fontaines de Versailles, pertencente ao Estado (Affaires Culturelles);
- várias comunas ou sindicatos periféricos, especialmente no oeste, no sul e sudoeste, são explorados, na sua maior parte, por concurso ou concessão, pela Société Lyonnaise des Eaux, a partir de duas instalações no Sena: em Villeneuve-Saint-Georges e Viry-Châtillon, e de diversos poços como: Croissy-Le-Pecq, Rueil, Aubergenville, Mandres.

No exterior deste sector central, as comunas, isoladas ou agrupadas em sindicatos, exploram os seus serviços em concessão ou têm-nos confiados sob a forma de aluguer ou concessão a sociedades privadas, tais como as indicadas acima ou outras, como a Société Française de Distribution d'Eau, la Compagnie des Eaux et de l'Ozone, la Société des Eaux de Fin d'Oise, la Société Sablaise des Eaux, la Société des Eaux de Melun, la

Société d'Aménagement Urbain et Rural, la Société Eau et Assainissement (S.O.C.E.A.), etc.

Assim, o número dos serviços de água na região parisiense, cujos limites resultam, em geral, muito mais de circunstâncias particulares ou históricas que da lógica, conduzia necessariamente a uma coordenação de investimentos e exploração, daí surgindo uma primeira necessidade do esquema geral.

Avaliação das necessidades futuras

Para estabelecer este esquema era necessário primeiro determinar as necessidades futuras de água, tomando como escalões sucessivos 1970, 1975, 1985 e 2000; a avaliação destas necessidades exigia, por um lado, o conhecimento da população e o número de consumidores por sectores para estes diferentes escalões e, por outro lado, as normas de consumo unitário.

Para o primeiro caso o esquema é baseado nos estudos-perspectivas mais recentes sobre a região parisiense, tendo em conta, evidentemente, a formação de cidades novas. Quanto ao segundo caso, é necessário reconhecer que faltam informações precisas e estatísticas pormenorizadas. Graças a um trabalho de compilação e comparação efectuado pela Agence Financière da bacia «Sena-Normandia», puderam-se fixar normas a título provisório.

Estas serão certamente revistas no futuro, em função da evolução dos consumos constatados mas pode-se admitir que fornecem actualmente números válidos, sobretudo para os escalões 1970-1975, e que as correcções que possam ser feitas para os escalões 1985 e 2000 não conduzirão a modificar o conjunto do esquema proposto mas, simplesmente, a avançar ou retardar, segundo o caso, a realização de tal ou tal obra.

Os consumos foram indicados à produção com base num dia de ponta, tendo em conta, por sua vez, as perdas entre o consumo e a produção e o coeficiente de ponta, variável segundo os sectores (1.25 a 1.50). O quadro abaixo dá alguns números obtidos com o estudo feito.

Em milhares de m³/dia

	1970	1975	1985	2000
Paris (1)	1100	1200	1450	1800
Arredores existentes	2340	2800	3510	4470
Eixos de desenvolvimento	380	620	1100	1730
Total (arredondado)	3800	4600	6000	8000

(1) Não compreende as águas de lavagem das ruas.

Crescimento dos recursos

O primeiro cuidado foi, naturalmente, procurar utilizar ao máximo as águas subterrâneas.

Se a cidade de Paris está, sob este ponto de vista, numa situação privilegiada, graças aos seus aquedutos do século passado, o Syndicat des Communes de la Banlieue de Paris pour les Eaux obtém quase a totalidade dos seus recursos das águas de rios tratadas.

O principal recurso de águas subterrâneas que resta para explorar é constituído pelo lençol situado na confluência do Sena e do Yonne em Montereau e pelo seu prolongamento no vale do Sena até Nogent-sur-Seine.

Mas outros estudos hidrogeológicos permitem encarar a hipótese de recorrer às águas subterrâneas do vale de Yerres, do Oise na região de Asnières-sur-Oise, do vale de Juine, do Essone, de Mauldre e certamente outras. Os números indicados no esquema, são, principalmente, mínimos, só se podendo fixar posteriormente os números definitivos em função dos estudos e reconhecimentos em curso.

Infelizmente, em qualquer caso, da ponta diária de 8 milhões de m³ necessária para o ano 2000, só um

de estiagem destes rios com o prosseguimento do programa de construção de barragens-reservatórios nas partes altas dos seus vales: a barragem Sena, posta ao serviço nestes últimos anos permite aumentar os caudais de estiagem do Sena em 30 m³/s; a que está em curso de construção no Marne permitirá aumentar o caudal de estiagem deste rio em 35 m³/s, e estão previstas outras: uma na parte superior do vale de Aube, uma segunda na parte superior do vale de Marne, assim como no vale de Oise ou do seu afluente: o Aisne.

Para ser mais explícito, convém assinalar que estas diferentes barragens são para fins múltiplos: luta contra as inundações ou elevação do caudal de estiagem.



quarto será obtido com águas de superfície. Felizmente foram feitos progressos técnicos (estando previstos ainda mais) no tratamento de águas, não somente para a tornar agradável (por exemplo, suprimindo-lhe o mau gosto), mas sobretudo no aspecto higiénico, para eliminar germes patogénicos, virus, etc.

Aliás foi considerado muito conveniente, quer para dispersar os pontos de extracção, quer para ter uma melhor qualidade de água bruta, deslocar para montante do aglomerado as duas novas importantes instalações previstas de Annet, no Marne, e de Morsang, no Sena.

Este recurso às águas superficiais obrigou a extracções cada vez mais importantes nos três rios: o Sena, a montante de Paris, o Marne e o Oise.

É assim que, por exemplo, para o Sena a montante de Paris, as extracções nos dias de ponta passarão, respectivamente, de 25 m³/s em 1970 para 31 m³/s em 1975, para 33,5 m³/s em 1985 e para 42 m³/s no ano 2000.

A progressão é ainda mais rápida para o Marne, onde as extracções no ano 2000 serão mais do dobro das de 1970.

Daí resulta a necessidade absoluta de aumentar os caudais

Interligações

O esquema geral de alimentação em água prevê as operações a realizar, permitindo, com aproximações sucessivas, fazer face às necessidades previsíveis; assim está estabelecido para o conjunto da região parisiense, uma vez que os mananciais são repartidos entre numerosos serviços de distribuição, como atrás indicado. Será, portanto, necessário que haja uma coordenação geral e permanente, não somente dos investimentos mas também da exploração, para evitar os inconvenientes dos cortes actuais dos sectores de distribuição. Daí resulta um importante programa de interligações entre as redes por condutas de grande diâmetro, não tendo somente um papel de segurança em caso de incidente temporário, mas permitindo fornecimento de água de um sector a outro, a título permanente.

Esta coordenação, tornada possível por tais interligações, permitirá também adaptar os meios de produção às necessidades e assegurar uma exploração mais económica, quer dizer, satisfazer finalmente as necessidades nas melhores condições económicas.

